

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-233181

⑬ Int. Cl.³B 05 D 7/14
1/04
1/36

識別記号

R
E
B

庁内整理番号

8720-4F
6122-4F
6122-4F※

⑭ 公開 平成2年(1990)9月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全47頁)

⑮ 発明の名称 塗膜形成法

⑯ 特 願 平1-52536

⑰ 出 願 平1(1989)3月3日

⑱ 発 明 者 平 木 忠 義 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内

⑱ 発 明 者 田 淵 一 郎 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内

⑱ 発 明 者 磯 崎 理 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内

⑱ 発 明 者 中 井 昇 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内

⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 三 枝 英 二 外2名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 塗膜形成法

特許請求の範囲

① 鋭角的コーナ部への塗膜形成性の優れたカチオン電着塗料を塗装し、次いで、必要に応じて中塗り塗料を塗装後、上塗り塗料を塗装して塗膜を形成する方法において、該中塗り塗料及び該上塗り塗料のいずれか一方もしくは両方が、珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂或いは珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基を有する樹脂と、エポキシ基を有する樹脂とを混合してなる樹脂を必須成分とする塗料であることを特徴とする、鋭角的なコーナ部を有する被塗物への塗膜形成法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、角部、突起部、切断部等の鋭角的な

エッジ部にも肉厚な塗膜を形成して、エッジ部防錆性を向上させ、更に平滑性、鮮映性、耐候性、耐酸性、耐汚染性等の優れた塗膜形成方法に関する。

従来の技術とその課題

自動車外板等の塗装では、平滑性や鮮映性等の美粧性及び耐食性等の優れた塗膜を形成することが特に強く要望されている。これ等の塗装系は、通常、カチオン電着塗装－中塗り塗装（省略することもある）－上塗り塗装から構成されていることが多い。更に、被塗物としての自動車外板には、角部、突起部及び切断部等の鋭角的なコーナ部（本明細書ではこれらを「エッジ部」と総称することがある）が数多く存在している。

該塗装系において、電着塗装は、焼付硬化時に溶融流動して平滑性等の優れた塗面に仕上げられるように設計されているものの、エッジ部には該電着塗膜が殆んどもしくは全く形成しないため、

その部分の耐食性(防錆性)が著しく劣化するという欠陥を生じる。エッジ部耐食性を向上させる方法として、例えば、カチオン電着塗料に多量の顔料を配合する、硬化反応開始温度が異なる架橋剤を併用する、内部架橋したゲル化微粒子を含有せしめる等の方法が提案されている。これによりエッジ部の耐食性向上が認められるものの、その反面、塗面の平滑性等が低下するという欠陥を有しており、平滑性とエッジ耐食性の両者が優れた塗膜を形成するカチオン電着塗料は現在のところ見出されていない。

中塗り塗料については、従来、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等の基体樹脂にアルキルエーテル化メラミン樹脂、ポリイソシアネート化合物(ブロック化合物も含む)等の架橋剤を併用したものが一般的に用いられている。そして、中塗り塗料は、下塗り塗膜(電着塗膜)や上塗り塗膜との密着性が優れていることが要求されるばかりか、

近年においては、その被塗面(上記電着塗面等)が粗面であっても平滑性に優れた中塗り塗面を形成でき、しかも上塗り塗料を塗装しても該上塗り塗料中に含まれている有機溶剤によって膨潤せず、上塗り塗面の鮮映性向上に寄与できること等が強く要求されている。しかしながら、該塗膜の加熱硬化過程における溶剤揮散や硬化反応により副生する縮合物やブロック剤等の揮散によって塗膜の体積収縮が進行するため、被塗面の粗さを解消し、平滑性に優れた中塗り塗面を形成させることは困難であった。

更に上塗り塗料としては、通常、ポリエステル樹脂やアクリル樹脂等の基体樹脂とアルキルエーテル化メラミン樹脂等の架橋剤とを主成分とする熱硬化性塗料が多く用いられているが、これらの問題点として、上記中塗り塗料で説明したと同様の理由により、中塗り塗面の平滑性及び上塗り塗面の鮮映性の欠点を有する。しかも、メラミン樹

脂を用いた系では、耐酸性、耐薬品性、耐汚染性、耐候性及び光沢保持率が不十分であり、ピンホールが発生しやすく、厚膜化(80 μ 以上)が困難である、低温硬化性が不十分(120 $^{\circ}$ C以下)であるなどの欠点を有している。

課題を解決するための手段

本発明者等は、上記した欠陥を解消し、平滑性や鮮映性等の仕上がり外観が著しく優れ、エッジ部が多数存在していても塗布しやすいため耐食性が良好であり、しかも耐酸性、耐薬品性、耐汚染性、耐候性及び光沢保持性なども向上し、更に中塗り塗膜や上塗り塗膜を肉厚に形成することができ、且つ低温で塗膜を硬化せしめることが可能な塗膜形成方法の開発に成功し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、鋭角的コーナ部への塗膜形成性の優れたカチオン電着塗料を塗装し、次いで、必要に応じて中塗り塗料を塗装後、上塗り塗料を塗装して塗膜を形成する方法において、該中塗り

塗料及び該上塗り塗料のいずれか一方もしくは両方が、珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂或いは珪素原子に直接結合した水酸基及び/又は加水分解性基を有する樹脂と、エポキシ基を有する樹脂とを混合してなる樹脂を必須成分とする塗料であることを特徴とする、鋭角的なコーナ部を有する被塗物への塗膜形成法に係る。

本発明の方法は、エッジ部を有する被塗物を、カチオン電着塗装、中塗り塗装(省略することもある)及び上塗り塗装からなる工程に基いて塗装することによる。その特徴は、①電着塗料としてエッジ部への塗膜形成性の優れたものを使用してエッジ部の耐食性を向上せしめ、そして②該電着塗膜面に上記特定の官能基を有する樹脂を主成分とする上塗り塗料及び(又は)中塗り塗料を塗装するところにある。その結果、エッジ部の耐食性が優れ、電着塗膜に基く塗面の粗さが上記特定の

官能基を有する樹脂を主成分とする中塗り塗料及び(又は)上塗り塗料によって解消され、平滑性、鮮映性などに優れた塗面に仕上げることが可能となる。更に、該方法により、優れた耐酸性、耐薬品性、耐汚染性、耐候性及び光沢保持性などをももたらすことができ、更に中塗り塗膜や上塗り塗膜を肉厚に形成することができ、且つ低温で塗膜を硬化せしめることが可能である。

本発明の塗膜形成法は、主として、

- ①エッジ部を有する被塗物に、
- ②該エッジ部への塗膜形成性の優れたカチオン電着塗料を塗装し、次いで
- ③必要に応じて中塗り塗料を塗装した後
- ④上塗り塗料を塗装する

工程からなり、しかも工程③及び④の両者もしくはいずれかにおいて、珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂或いは珪素原子に直接結合

した水酸基及び／又は加水分解性基を有する樹脂と、エポキシ基を有する樹脂とを混合してなる樹脂を必須成分とする塗料を使用することが必要である。

次に、これらの工程①～④に基づいて本発明の塗膜形成法について詳細に説明する。

工程①：エッジ部を有する被塗物

本発明の方法は、切断面、折り曲げ部等における鋭角的なコーナー部及び突起部等のような、通常のカチオン電着塗料では塗膜の形成が困難な形状(「エッジ部」)を有するものにも適用できる。被塗物の材質は、カチオン電着塗料が可能な金属製品もしくは該金属製品と他の材質(プラスチック等)との結合物等が適している。具体的には、自動車(乗用車、バス、オートバイ、トラック等)外板に最も好適に適用されるが、これらのみに限定されず、電気製品、プレハブ鉄骨等の塗装にも有用である。これらの被塗物の表面は、塗装前に

脱脂清浄化し、且つそれ自体公知の方法で化成処理しておくことが好ましい。

工程②：

エッジ部への塗膜形成性が優れたカチオン電着塗料を上記被塗物にカチオン電着塗装する。

該カチオン電着塗料及びその塗膜形成法としては、例えば以下(1)～(10)に例示するものが挙げられる。

(1) 顔料をカチオン電着塗料中の樹脂固形分100部重量部あたり40重量部以上(好ましくは50～60重量部)配合してなるカチオン電着塗料を塗装する(詳細は特開昭52-124298号公報参照)。

(2) 樹脂(イ)と顔料(ロ)の少くとも1種とからなり、該顔料(ロ)はその内の少くとも5重量%が吸油量100以上の顔料とからなり、且つ顔料(ロ)の総吸油量が樹脂(イ)100gに対して1000～10000の範囲内にあるカチオ

ン塗料(Ⅰ)を用いて、被塗物を陰極として第1回目の電着塗装を行った後、未硬化のまま、樹脂(ハ)と顔料(ニ)とからなり、最小電析電流密度0.7mA/cm²以下及びエマルジョン化度80重量%以上であって、且つ顔料(ニ)の総吸油量が前記カチオン型電着塗料(Ⅰ)におけるより小さいエマルジョン型カチオン型電着塗料(Ⅱ)を用いて、第2回目に電着塗装を行い、次いで加熱硬化して複合硬化塗膜を形成する(特開昭62-228500号公報参照)。

(3) ブロックポリイソシアネート化合物を硬化剤成分として含有するカチオン電着塗料用樹脂組成物であって、該ブロックポリイソシアネート化合物が、1分子中に、ブロック剤の解離温度が約80～約120℃であるブロックイソシアネート基1個及びそれよりも少なくとも約40℃高い温度で解離するブロックイソシアネート基1個以上を含有する化合物である、カチオン電着塗料用

樹脂組成物（特開昭62-295972号公報参照）。

(4) 塗膜の硬化開始温度が130℃未満である電着塗料を電着塗装し、硬化させることなく、塗膜の硬化開始温度が130℃以上であり、最小電析電流密度が0.7mA/cm²以下でしかもエマルジョン化度が80重量%以上であるカチオン電着塗料を電着塗装した後、該カチオン電着塗料の塗膜硬化開始温度以上に加熱して上記両電着塗膜を硬化せしめる（特開昭63-192897号公報参照）。

(5) 加水分解性アルコキシシラン基及びカチオン性基を含有するアクリル共重合体を水分散化し、粒子内架橋せしめてなるカチオン電着性ゲル化微粒子重合体を含有するカチオン電着塗料を塗装する。

カチオン性基としては、第3級アミノ基が適している。またアクリル共重合体としては、例えば、

上記ビニルシランモノマー(a)としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスーβ-メトキシエトキシシラン、γ-アクリルオキシプロピル(トリ)メトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が好ましい。重合性不飽和モノマー(b)としては、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート(これらのアルキルはいずれも炭素原子数1~6個のアルキル)、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド(これらのアルキルはいずれも炭素原子数1~5個のアルキル)等が好ましい。グリシジル基含有不飽和ビニルモノマーとしては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート等が好ましく、重合性不飽和モノマー(c)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が好ましい。上

(a) ビニル性二重結合及び加水分解性アルコキシシラン基を含有する重合性不飽和ビニルシランモノマーと(b) ビニル性二重結合及び3級アミノ基を含有する重合性不飽和モノマーとを必須のモノマー成分として含有し、且つ必要に応じて、

(c) ビニル性二重結合及び水酸基を含有する重合性不飽和モノマー及び/又は(d) その他の重合性不飽和モノマーを追加のモノマー成分として含有しうる共重合体、或いは(a) ビニル性二重結合及び加水分解性アルコキシシラン基を含有する重合性不飽和ビニルシランモノマーとグリシジル基含有不飽和ビニルモノマーとを必須のモノマー成分として含有し、且つ必要に応じて、(c) ビニル性二重結合及び水酸基を含有する重合性不飽和モノマー及び/又は(d) その他の重合性不飽和モノマーを追加のモノマー成分として含有しうる共重合体のグリシジル基に2級アミンを反応させてなるアクリル共重合体が挙げられる。また、

記共重合体におけるこれらのモノマーの構成比率は、好ましくは、ビニルシランモノマー(a) 1~30重量%、重合性不飽和モノマー(b) 5~30重量%、重合性不飽和モノマー(c) 0~30重量%及び重合性不飽和モノマー(d) 10~94重量%である。また、上記アクリル共重合体は、アミン価約10~約100、水酸基価約200以下及び数平均分子量約5000~約100000の範囲の値を有することが好ましい。

上記粒子内架橋は、例えば、加水分解性アルコキシシラン基及びカチオン性基を含有するアクリル共重合体を酸で中和して水分散化し、次いで50℃以上に加熱するか、もしくはシラノール基縮合触媒の存在下に行うことにより実施できる。該シラノール基縮合触媒は、オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム及びジブチルスズラウレートが好ましい。

粒子内架橋してなるゲル化重合体微粒子は、カ

チオン電着塗料中の樹脂固形分に対して1~50重量%含有されていることが好ましい。

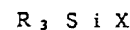
(6) 上記(5)のカチオン電着塗料を電着塗装し、未硬化の状態の電着塗膜上に、上記(2)記載の最少電析電流密度が0.7mA/cm²以下で且つエマルジョン化度が80重量%以上であるカチオン電着塗料組成物(II)を電着塗装し、次いで加熱硬化して、電着複層塗膜を形成させる。

(7) 上記(5)に記載のアクリル系共重合体と吸油量100以上でかつ一次粒子径が0.5μm以下である微粒子顔料との混合物を水分散化し、上記(5)と同様にして粒子内架橋させてなる微粒子顔料含有ゲル化重合体微粒子を含有するカチオン電着塗料を塗装する。

(8) (a) ビニル性二重結合と加水分解性アルコキシシラン基を含有する重合性不飽和ビニルシランモノマー、(b) 分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性

モノマー、(c) ビニル性二重結合と水酸基を含有する重合性不飽和モノマー及び(d) その他の重合性不飽和モノマーを、必要に応じて重合開始剤として水溶性アゾアミド化合物の存在下に、分子内にアリル基を含有するカチオン性反応性乳化剤を用いて乳化重合させてなるカチオン電着性ゲル化微粒子重合体を含有するカチオン電着塗料を塗装する。

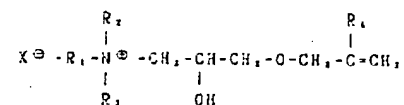
上記(a)のビニルシランモノマーは、下記一般式



で表わされる化合物である。式中、Xはγ-メタクリルオキシプロピルの如きビニル基のグループを示し、Rはアセトキシ基又はアルコキシ基で1~8個の炭素原子を有する基を示す。その例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルト

リメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等を挙げることができ、その中でも最も好ましいのはγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランである。また、前記(b)の分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性モノマーとしては、多価アルコールの重合性不飽和カルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル及び2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物等を挙げることができる。前記(c)のビニル性二重結合と水酸基を含有する重合性不飽和モノマーは、ゲル化微粒子重合体中に水酸基を導入するモノマー成分であり、水酸基はゲル化微粒子重合体を製造するときの親水基もしくは分散粒子間の架橋反応の官能基の働きをするものである。該不飽和モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、分子内にアリル

基を含有するカチオン性反応性乳化剤としては、代表的なものとして、一般式

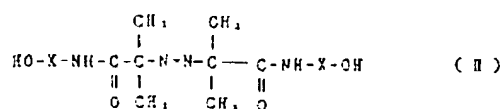


(式中、R₁は置換基を有していてもよい炭素数8~22の炭化水素基を、R₂及びR₃は炭素数1~3のアルキル基を、R₄は水素原子又はメチル基を示し、X[⊕]は1価の陰イオンを示す。)

で表わされる第4級アンモニウム塩を含有する反応性乳化剤がある。このものは公知であり(特開昭60-78947号)、ラテムルK-180

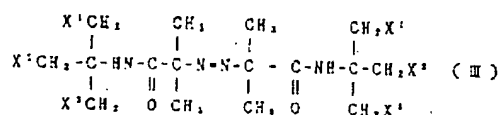
(花王株式会社製)等の商標名で市販されている。

重合開始剤としては下記一般式



(式中、Xは炭素原子数2～12個の直鎖又は分岐鎖アルキレン基を示す。)

又は一般式



(式中、X¹、X²及びX³は少なくとも1個が水酸基、他は水素を示す。)

で表わされる水溶性アゾアミド化合物が特に通している。これらのものは公知であり(特開昭61-218618号、特開昭61-63643号)、VAシリーズ(和光純薬工業株式会社製)等の商標名で市販されている。

(9) 上記(8)のカチオン電着塗料組成物を被塗物に電着塗装して得られる未硬化の状態の電

着塗膜上に、最小電析電流密度が0.7mA/cm²以下で且つエマルジョン化度が80重量%以上であるカチオン電着塗料組成物(II)を電着塗装して、形成した未硬化の状態の電着複層塗膜を焼付し、硬化せしめる。

(10) 上記(5)～(9)におけるカチオン電着性ゲル化粒子重合体を含有する塗料に、芳香族カルボン酸のアルキル錫エステル化合物を配合してなるカチオン電着塗料を塗装する。該錫エステル化合物は、ブロックポリイソシアネートの解離触媒であり、電着塗料中に均一混合でき、該塗料の安定性、塗面状態に異常を生じない液状タイプであり、具体的にはアルキル部分の炭素数は10以下が好ましく、ジオクチル錫ベンゾエートオキシ、ジブチル錫ベンゾエートオキシ、ジオクチル錫ベンゾエート、ジブチル錫ジベンゾエート等が挙げられる。

上記に例示したカチオン電着塗料のうち、(1)

(3)、(8)及び(10)が特に好ましい。

これらのカチオン電着塗装はそれ自体公知の方法及び条件で塗装し、硬化することができる。工程②により電着塗装された被塗物において、その平坦部のみならず、エッジ部にも硬化した電着塗膜が従来に比べ肉厚に形成されている。電着塗膜厚は特に制限されないが平坦部において20～30μ(硬化塗膜)が通している。

工程③：中塗り塗装

本発明の方法において、この中塗り塗装の工程は必要要件ではないが、工程①の電着塗膜と後記工程④の上塗り塗膜との付着性を向上させる、該電着塗膜の粗面を上塗り塗面に悪影響させない等の理由により、中塗り塗装することがより好ましい。

本発明において、中塗り塗料としては次に列示するものが挙げられる。

①従来一般に用いられているもので、例えばポ

リエステル樹脂やアクリル樹脂を基体樹脂とし、これに架橋用樹脂としてアルキルエーテル化メラミン樹脂やポリイソシアネート化合物(ブロック化合物も含む)を併用してなる架橋硬化型中塗り塗料。

②耐チップング性を向上させるのに有効な塗料として、例えば1)形成塗膜のガラス転移温度(Tg)が-30～-60℃である変性ポリオレフィン系樹脂を主成分とするバリアーコート(特開昭61-175602号公報参照)、2)形成塗膜のTgが0～75℃である水性バリアーコート(特開昭61-242668号公報参照)、3)引張り破断伸び率が150%以上で且つ破断点応力が20kg/cm²以上である塗膜を形成する有機溶剤系塗料(特開昭61-271052号公報参照)、4)引張り破断強度伸び率が10%以上で且つ破断点応力が20kg/cm²以上の硬化塗膜を形成する熱硬化性有機溶剤型アクリ

ル樹脂系塗料（特開昭52-15270号公報参照）、5）Tgが-20℃以下のエチレン-プロピレン非共役ジエン共重合体と官能モノマーを含む重合体とのグラフト化物（特開昭62-273271号公報参照）、6）マレイン酸もしくはその無水物をグラフト重合せしめたポリオレフィン樹脂にモノエポキシ化合物を付加してなる変性ポリオレフィン樹脂を主成分とする組成物（特開昭62-246971号公報参照）等のような組成物を中塗り塗料として使用する。これにより上塗り塗膜表面に小石等が衝突しても、その衝突時のエネルギーが該中塗り塗膜に吸収されて塗膜にキズやハガレ等が発生するのを防止できる。

③後記上塗り塗料の項で詳細に説明する特定の樹脂（具体的には、樹脂（Ⅰ）単独、又は樹脂（Ⅱ）と樹脂（Ⅲ）との混合物）を主成分とする塗料も中塗り塗料として使用できる。この中塗り塗料としては、後記上塗り塗料に組成物は類似

しているが、硬化後の塗膜状態における物理的性質において、たわみ性、電着塗膜や上塗り塗膜との密着性等が優れたものを選択することが好ましい。

上記①～③の中塗り塗料のうち③を用いた場合、電着塗膜面が粗くても平滑性の優れた中塗り塗膜に仕上げることができ、しかも低温（約80℃以上）硬化が可能であるので、特に好ましい結果を得ることができる。

これらの中塗り塗料の塗装法及び硬化法はそれ自体既に公知の方法が採用でき、そしてその膜厚は硬化塗膜に基いて10～40μmが好ましい。

更に本発明において、上記中塗り塗料②の適用例として、カチオン電着塗膜と中塗り塗料①もしくは③の塗膜との層間及び（又は）中塗り塗料①もしくは③の塗膜と上塗り塗膜との層間に介在せしめることによって、耐チップング性を向上させることができる。その場合、中塗り塗料②の硬

化膜厚は1～20μmが適している。

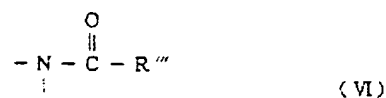
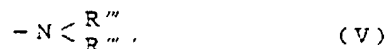
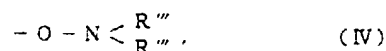
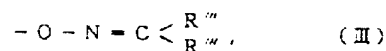
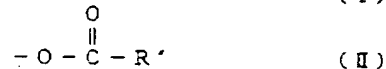
工程④：上塗り塗料を塗装する。

該上塗り塗料は前記カチオン電着塗膜面もしくは中塗り塗膜面に塗装するものであり、珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基（以下、これらの基を「シラン基」と略称することがある）とエポキシ基とを同一樹脂中に有する樹脂（Ⅰ）、又は珪素原子に直接結合した水酸基及び／又は加水分解性基を有する樹脂（Ⅱ）とエポキシ基を有する樹脂（Ⅲ）とを混合してなる混合樹脂を必須成分とする塗料であることが最も好ましい。

以下に、上塗り塗料として用いることができる上記樹脂（Ⅰ）及び混合樹脂を構成する樹脂（Ⅱ）並びに樹脂（Ⅲ）について説明する。

本明細書において、珪素原子に直接結合した加水分解性基は水又は湿気により加水分解してシランール基を生成する基である。該基としては、例

えば下記一般式で表わされるものを挙げることができる。



式中R'はC₁～4のアルキル基、R'～R'''は同一もしくは異なってもよく、C₁～8のアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。一般式において、C₁～8のアルキル基としては例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-ブ

ロビル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*iso*-ペンチル、*n*-オクチル、*iso*-オクチル等を挙げることができ、アリール基としては、例えばフェニル、トルイル、キシリル等を挙げることができ、またアラルキル基としては例えばベンジル、フェネチル等を挙げることができる。

また、上記した陸素原子に結合した加水分解性基以外にも、加水分解性基として $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 基を挙げることができる。

上記樹脂(I)、(II)において、加水分解性基としては、貯蔵安定性、硬化性等の観点から上記一般式(I)及び(II)で表わされるシラン基が好適である。

次に、樹脂骨格中にエポキシ基及びシラン基を導入する方法を挙げる。

(1) 官能基を有する樹脂(A)を、該官能基と相補的に反応する官能基とエポキシ基とを有す

る化合物(B)及び樹脂(A)の官能基と相補的に反応する官能基とシラン基とを有する化合物(C)に反応させて得られる反応物(D)、(以下「(1)樹脂組成物」という)、

(2) 官能基を有する樹脂(E)を該官能基と相補的に反応する官能基及びエポキシ基を有する化合物(B)に反応させて得られる反応物(F)と、官能基を有する樹脂(G)を該官能基と相補的に反応する官能基及びシラン基を有する化合物(C)に反応させて得られる反応物(H)との混合物(I)、(以下「(2)樹脂組成物」という)、

(3) エポキシ基含有重合性不飽和単量体(J)、シラン基含有重合性不飽和単量体(K)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(M)を単量体成分とする共重合体(L)、(以下「(3)樹脂組成物」という)、

(4) 前記単量体(J)の単独重合体(N)若

しくはこのものとその他の重合性不飽和単量体(M)との共重合体(N)と、前記単量体(K)の単独重合体(P)若しくはこのものとその他の重合性不飽和単量体(M)との共重合体(P)からなる混合物(以下「(4)樹脂組成物」という)

(5) 官能基を有する重合性不飽和単量体(Q)と前記エポキシ基含有重合性不飽和単量体(J)とを必須成分とする共重合体(R)と、単量体(Q)に起因する官能基と相補的に反応する官能基とシラン基とを有する化合物(S)との反応物(T)、(以下「(5)樹脂組成物」という)、

(6) 官能基を有する重合性不飽和単量体(U)と前記シラン基含有重合性不飽和単量体(K)とを必須成分とする共重合体(V)と、該単量体(U)に起因する官能基と相補的に反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物(W)との反応物(X)、(以下「(6)樹脂組成物」という)、

(7) 前記単独重合体(N)又は共重合体(N)

と前記反応物(H)との混合物(Y)(以下「(7)樹脂組成物」という)

(8) 前記単独重合体(P)又は共重合体(P)と前記反応物(F)との混合物(Z)(以下「(8)樹脂組成物」という)

前記(1)~(8)の樹脂組成物において、(1)、(3)(5)及び(6)は樹脂(I)に相当し、(2)、(4)、(7)及び(8)は樹脂(II)と樹脂(III)との混合物に相当する。

前記(1)~(8)の樹脂組成物において、相補的に反応する基とは互いに反応することができる基であって、例えば下記の表から適宜選択できる。

第 1 表

樹脂及び単量体		化 合 物	
種 類	官 能 基	種 類	官 能 基
樹 脂 (A)	水酸基 (1)	化合物 (B)	水酸基 (1)
	カルボキシル基 (2)		シラン基 (3)
	シラン基 (3)		エポキシ基 (4)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
			水酸基 (1)
	水酸基 (1)	化合物 (C)	カルボキシル基 (2)
	カルボキシル基 (2)		シラン基 (3)
	シラン基 (3)		エポキシ基 (4)
	エポキシ基 (4)		イソシアネート基 (5)
	イソシアネート基 (5)		メルカプト基 (6)
			アミノ (NH, NH ₂) 基 (7)
	メルカプト基 (6)		不飽和基 (8)
	アミノ基 (NH, NH ₂) 基 (7)		

第 1 表 (つづき)

樹脂及び単量体		化 合 物	
種 類	官 能 基	種 類	官 能 基
樹 脂 (E)	樹脂 (A) と同じ基	化合物 (B)	前記と同じ基
樹 脂 (G)	樹脂 (A) と同じ基	化合物 (C)	前記と同じ基
単量体 (Q)	水酸基 (1)	化合物 (S)	水酸基 (1)
	カルボキシル基 (2)		カルボキシル基 (2)
	シラン基 (3)		シラン基 (3)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
単量体 (U)	エポキシ基 (4)	化合物 (W)	メルカプト基 (6)
	イソシアネート基 (5)		アミノ基 (NH, NH ₂) (7)
	水酸基 (1)		水酸基 (1)
	カルボキシル基 (2)		シラン基 (3)
	シラン基 (3)		エポキシ基 (4)
	イソシアネート基 (5)		イソシアネート基 (5)
単量体 (Q)	アミノ基 (NH, NH ₂) (7)	化合物 (W)	不飽和基 (8)

相補的に反応する基は、前記表から適宜選択して組合せることができるが、その中でも次に挙げる組合せが好ましい。

樹脂 (A) / 化合物 (B) [又は樹脂 (E) / 化合物 (B)] の官能基の組合せ

(1)/(5)、(2)/(4)、(3)/(3)、(5)/(1) 等。

樹脂 (A) / 化合物 (C) [又は樹脂 (G) / 化合物 (C)] の官能基の組合せ

(1)/(5)、(2)/(3)、(2)/(4)、(2)/(5)、
(3)/(3)、(4)/(2)、(4)/(3)、(4)/(7)、
(5)/(1)、(5)/(2)、(5)/(8)、(5)/(7)、
(6)/(4)、(6)/(8)、(7)/(4)、(7)/(8)、
(7)/(5) 等。

単量体 (Q) / 化合物 (S) の官能基の組合せ

(1)/(5)、(4)/(2)、(4)/(6)、(4)/(7)、
(5)/(1)、(5)/(2)、(5)/(3)、(5)/(8)、
(5)/(7) 等。

単量体 (U) / 化合物 (W) の官能基の組合せ

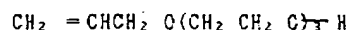
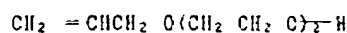
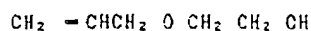
(1)/(5)、(2)/(4)、(2)/(5)、(3)/(1)、
(5)/(1)、(6)/(4)、(6)/(5)、(3)/(3)、
(7)/(4)、(7)/(5)、(7)/(8) 等。

(1) 樹脂組成物

樹脂 (A) は、前記官能基を有するものであれば特に制限なしに従来のものから適宜選択して使用できる。具体的には、例えばビニル樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂等の樹脂を挙げることができる。

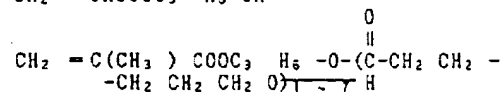
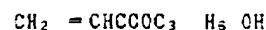
樹脂 (A) は、1分子中に、化合物 (B) 及び化合物 (C) の官能基と反応する官能基を、平均2個以上有するものであるが、樹脂中の官能基は同一であっても、またお互いに異なってもよい。

樹脂 (A) 中の官能基が同一の場合には、例え



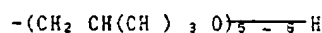
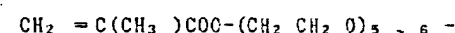
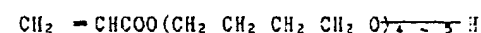
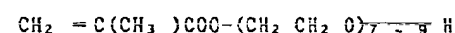
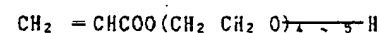
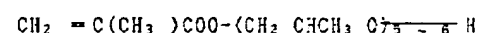
等を挙げることができる。

一般式(3)の単量体成分としては、例えば、



等を挙げることができる。

一般式(4)の単量体成分としては、例えば、



等を挙げることができる。

ロベンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類、フェニルビニルエーテル、*o*-, *m*-, *p*-トリビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類、ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル類等。

(b-3) ビニルエステル及びプロベニルエステル：例えば酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、イソカプロン酸ビニル、ピバリック酸ビニル、カプリン酸ビニル等のビニルエステル類及び酢酸イソプロベニルプロピオン酸イソプロベニル等のプロベニルエステル等。

(b-4) : アクリル酸又はメタクリル酸のエステル：例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタ

更に、上記以外にも前記一般式(1)~(4)で表わされる水酸基含有不飽和単量体とε-カプロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン類との付加物等が使用できる。

その他の重合性不飽和単量体(b)としては、例えば、下記(b-1)~(b-6)のものを挙げることができる。

(b-1) オレフィン系化合物：例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン、クロロブレン等。

(b-2) ビニルエーテル及びアリルエーテル：例えばエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、4-メチル-1-ペンチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類、シク

クリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル：アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2~18のアルコキシアルキルエステル等。

(b-5) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン等。

(b-6) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

②水酸基含有フッ素樹脂

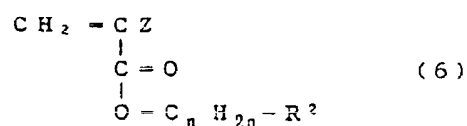
水酸基含有重合性不飽和単量体(a)、含フッ

系重合性不飽和単量体(c)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(b)を単量体成分とする重合体。

含フッ素系重合性不飽和単量体(c)としては、例えば、下記一般式(5)及び(6)で表わされる化合物を挙げることができる。

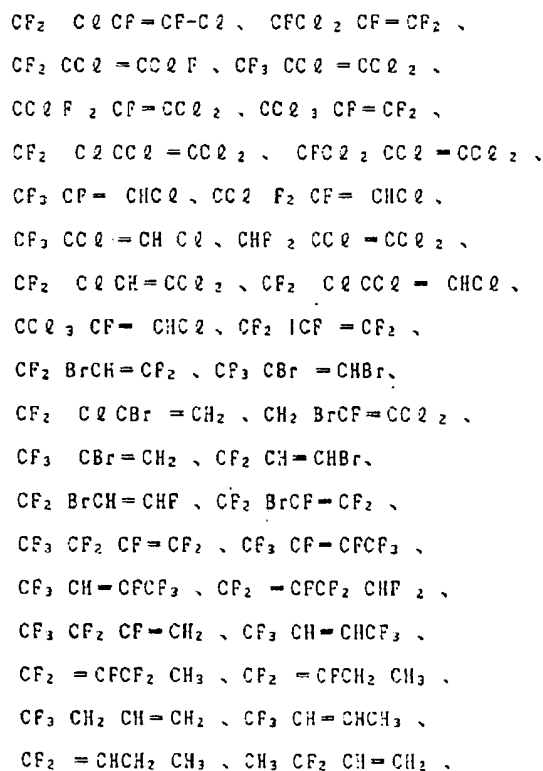


(式中、Xは同一若しくは異なって、H、Cl、Br、F、アルキル基又はハロアルキル基を示す。但し、式中に少なくとも1個のFを含有する。)



(式中、Zは上記に同じ。R²はフルオロアルキル基を示し、nは1~10の整数を示す。)

一般式(5)におけるアルキル基とは、炭素数1~6、好ましくは炭素数1~4のものである。



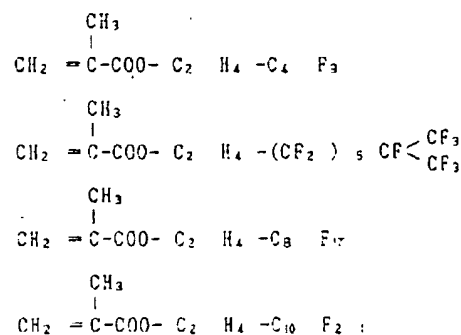
具体的には、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル基等を挙げることができる。またハロアルキル基とは、炭素数1~6、好ましくは炭素数1~4のものである。具体的には、例えばCF₃、CHF₂、CH₂F、ClCH₂、CHCl₂、CH₂Cl、CFC l₂、(CF₂)₂CF₃、(CF₂)₃CF₃、CF₂CH₃、CF₂CHF₂、CF₂Br、CH₂Br等を挙げることができる。

一般式(5)で表わされる単量体としては、例えば、CF₂=CF₂、CHF=CF₂、CH₂=CF₂、CH₂=CHF、CC lF=CF₂、CHCl=CF₂、CC l₂=CF₂、CC lF=CC lF、CHF=CC l₂、CH₂=CC lF、CC l₂=CC lF、CF₃CF=CF₂、CF₃CF=CHF、CF₃CH=CF₂、CF₃CF=CH₂、CHF₂CF=CHF、CH₃CF=CF₂、CH₃CF=CH₂、CF₂ClCF=CF₂、CF₃CC l=CF₂、CF₃CF=CFCl、CF₂ClCC l=CF₂、

CFH₂CH=CHCFH₂、CH₃CF₂CH=CH₃、CH₂=CFCH₂CH₃、CF₃(CF₂)₂CF=CF₂、CF₃(CF₂)₃CF=CF₂等を挙げることができる。

一般式(6)におけるフルオロアルキル基は、炭素数3~21のものである。具体的には、例えば、C₄F₉、(CF₂)₈CF(CF₃)₂、C₈F₁₇、C₁₁F₂₃等を挙げることができる。

一般式(6)で表わされる単量体としては、例えば、



③水酸基含有ポリエステル樹脂

多塩基酸（例えば、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）ピロメリット酸、（無水）コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等の1分子中に2～4個のカルボキシル基又はカルボン酸メチルエステル基を有する化合物）と、多価アルコール（例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリシクロデカンジメタノール等の1分子中に2～6個の水酸基を有するアルコール）とをエステル反応又はエステル交換反応することにより得られる。上記以外にも一塩基酸（例えばヒマシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等の脂肪酸や安息香酸

等）が必要に応じて使用できる。

④水酸基含有ポリウレタン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有フッ素樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等をポリイソシアネート化合物（例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等）で変性させて得られるイソシアネート基を有さない樹脂。

⑤水酸基含有シリコン樹脂

水酸基含有ビニル系樹脂、水酸基含有フッ素樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等をシリコン樹脂（例えばZ-6018、Z-6188（以上ダウコーニング社製品）、SH5050、SH6018、SH6188（以上、東レシリコン社製品））で変性させて得られるアルコキシシラン基及びシラノール基を有さない樹脂。

⑥ビニルアルコール-スチレン共重合体

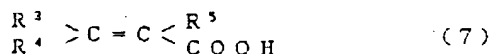
〔カルボキシル基含有樹脂〕

以下①～③のものを挙げることができる。

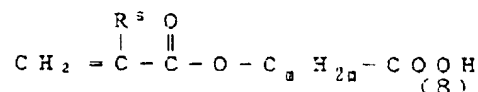
①カルボキシル基含有ビニル系樹脂

カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（d）及び必要に応じて前記その他の重合性不飽和単量体（b）を単量体成分とする重合体。

カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（d）としては、例えば、下記一般式（7）及び（8）で表わされる化合物を挙げることができる。



〔式中、 R^3 は水素原子又は低級アルキル基を示す。 R^4 は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシル基を示す。 R^5 は水素原子、低級アルキル基又はカルボキシル低級アルキル基を示す。〕



〔式中、 m は上記に同じ。 R^3 は水素原子又はメ

チル基を示す。〕

前記一般式（7）において低級アルキル基としては、炭素数4以下のもの、特にメチル基が好ましい。

一般式（7）の化合物の例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。

また一般式（8）の化合物の例としては、例えば2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

また、上記以外にも、水酸基含有重合性不飽和単量体（a）1モルと無水ポリカルボン酸（例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等）化合物1モルとの付加物も使用できる。

②カルボキシル基含有フッ素樹脂

含フッ素系重合性不飽和単量体(c)、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体(d)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(b)を単量体成分とする共重合体。これらの単量体成分は、前記と同様のものが使用できる。

また、上記以外にも前記フッ素ポリオール樹脂と前記無水ポリカルボン酸化合物とを反応させて得られる樹脂も使用できる。

③カルボキシル基含有ポリエステル樹脂

前記多塩基酸と前記多価アルコールとを、エステル化して得られる樹脂を挙げることができる。

〔イソシアネート基含有樹脂〕

以下①～④のものを挙げることができる。

①イソシアネート基含有ビニル系樹脂

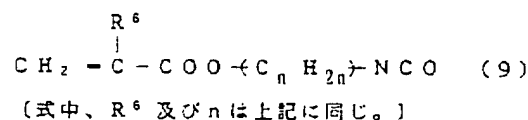
イソシアネート基含有重合性不飽和単量体(e)及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体(b)を単量体成分とする重合体。

イソシアネート基含有重合性不飽和単量体(e)

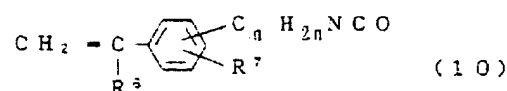
シアネート化合物としては、例えば、トルエンジイソシアネート、1, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート並びにそれらの重合体及びビュレット物等を挙げることができる。

更に、イソシアネート基含有フッ素系樹脂として、上記以外にも水酸基含有フッ素系樹脂に例えば前記ポリイソシアネート化合物を反応させるこ

としては、例えば、下記一般式(9)及び(10)で表わされる単量体を挙げることができる。



上記一般式(9)の単量体には、例えばイソシアネートエチル(メタ)アクリレートが包含される。



〔式中、R⁵及びnは上記に同じ。R⁷は水素原子又は炭素数5以下のアルキル基を示す。〕

上記一般式(10)の単量体には、例えばα, α-ジメチル-m-イソプロベニルベンジルイソシアネートが包含される。

前記以外にも水酸基含有重合性不飽和単量体(b)1モルとポリイソシアネート化合物1モルとの反応物を使用することができる。該ポリイソ

によって得られるものも使用することができる。

②イソシアネート基含有フッ素樹脂

前記水酸基含有フッ素樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になるように調整して得られる樹脂。

③イソシアネート基含有ポリエステル樹脂

前記水酸基含有ポリエステル樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になるように調整して得られる樹脂。

④イソシアネート基含有ポリウレタン樹脂

前記水酸基含有ポリエーテル樹脂と前記ポリイソシアネート化合物とをイソシアネート成分が過剰になるように調整して得られる樹脂。

〔シラン基含有樹脂〕

該樹脂の代表例としては、例えば、前記水酸基含有樹脂と後記イソシアネート基含有シラン化合物とを反応させて得られる樹脂及び前記イソシアネート基含有樹脂と後記水酸基含有シラン化合物

とを反応させて得られる樹脂、前記水酸基含有シリコン樹脂で挙げたシリコン樹脂等を挙げることができる。

〔エポキシ基含有樹脂〕

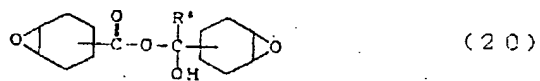
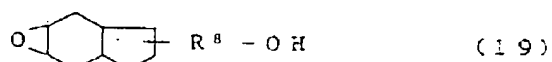
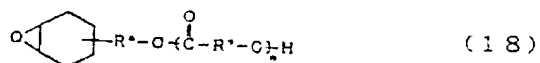
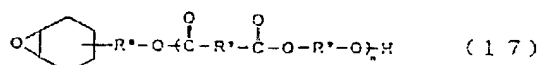
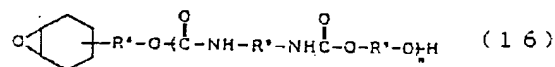
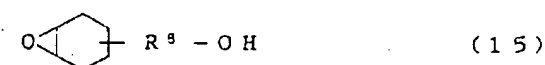
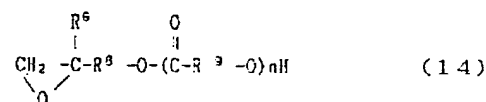
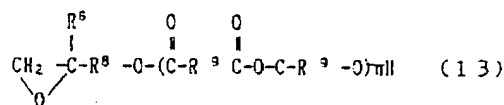
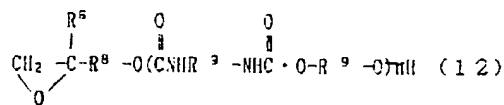
前記水酸基含有樹脂と後記イソシアネート基含有エポキシ化合物とを反応させて得られる樹脂。

樹脂組成物(1)で使用する化合物(B)は、前記樹脂(A)中の官能基と反応する官能基とエポキシ基とを1分子中にそれぞれ1個以上有するものである。該樹脂(A)中の官能基と反応する官能基がエポキシ基と同一であってもかまわない。該官能基がエポキシ基と同一の場合には、1分子中にエポキシ基を2個以上含有する必要がある。

次に代表的な化合物(B)について説明する。

〔水酸基含有エポキシ化合物〕

該化合物としては、例えば、下記一般式(11)～(21)で表わされる化合物を挙げることができる。

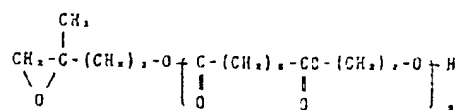
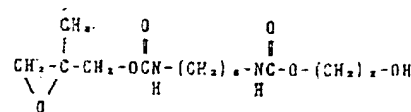
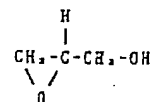


(上記各式中、 R^8 及び n は前記に同じ。 R^8 は炭素数1～8の2価の炭化水素基、 R^9 は同一若しくは異なって、炭素数1～20の2価の炭化水

素基を示す。)

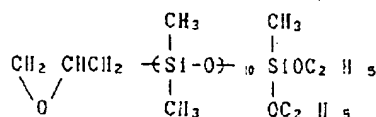
一般式(11)～(21)において、炭素数1～8の2価の炭化水素基は、前記炭素数1～20の2価の炭化水素基から適宜選択できる。また、炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、前記と同様の基を挙げることができる。

一般式(11)～(21)で表される化合物の具体例としては、例えば、



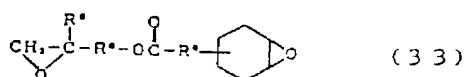
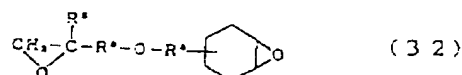
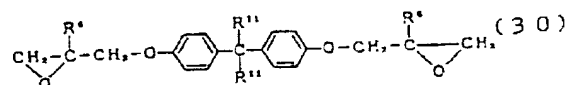
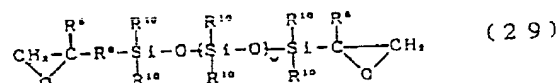
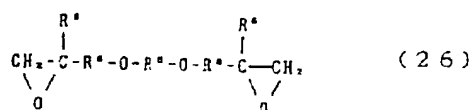
等を挙げることができる。

また、上記した以外にも一般式(22)～(25)で表される化合物を後記ポリシラン化合物(例えば一般式(38)～(40)で表される化合物)と縮合させて得られる化合物も使用できる。具体的には、例えば下記のを挙げるができる。



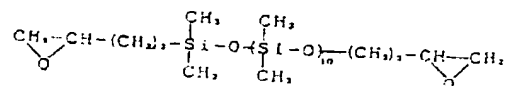
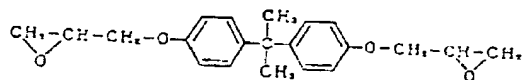
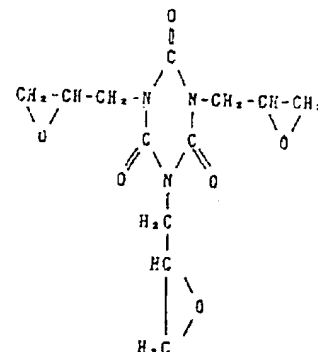
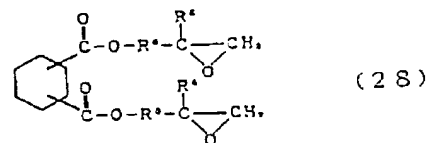
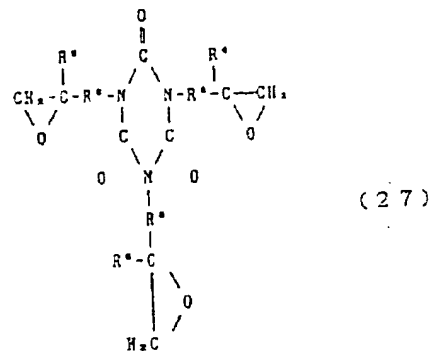
(ポリエポキシ化合物)

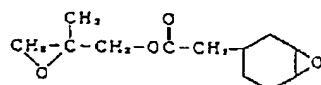
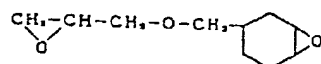
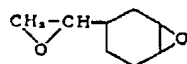
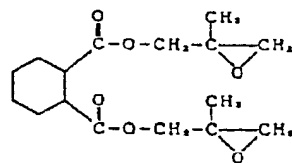
下記一般式(26)～(33)で表わされる化合物を挙げることができる。



(式中、 R^6 及び R^8 は前記に同じであり、 R^6 及び R^8 は同一又は異なってもよい。 R^6 は同一若しくは異なって炭素数1～8のアルキル基、フェニル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 R^{11} は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。 w は0及び1～10の整数を示す。)

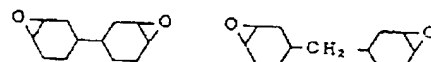
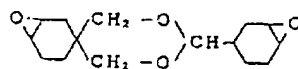
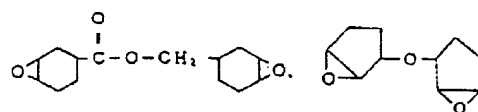
一般式(26)～(33)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、





等を挙げることができる。

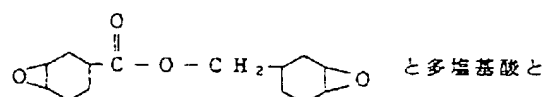
また、上記以外にも、例えば、下記のものを使用できる。



等； $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{C} \text{H}_2 \text{OH}$ と下記したポリイソシアネート化合物との付加物（使用し得るポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状

脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネートもしくは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類の如き有機ジイソシアネートそれ自体、またはこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の重合体、さらにはイソシアネート・ヒウレット体等が挙げられるが、それらの代表的な市販品の例としては「バーノックD-750、-800、DN-950、-970もしくは15-455」（以上、大日本インキ化学工業株式会社製）、「デスモジュールL、NHL、ILもしくはN3390」（西ドイツ国バイエル社製）、「タケネートD-102、-202、-110Nもしくは-123N」（武田薬品工業株式会社製）、「コロネートL、HL、EHもしくは203」（日本ポリウレタン工業株式会社製）、「デュラネート24A

-90CX」（旭化成工業株式会社製）等である）、

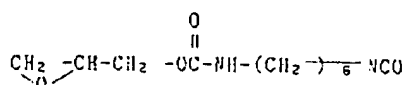


の付加物；分子中に、例えば 等の不飽和基を有するエステル化物（例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、トリメチロールプロパン及び1, 4-ブタンジオール等をエステル化反応して得られる数平均分子量900のエステル化物）を過酢酸等で酸化させて得られるもの等が挙げられる。

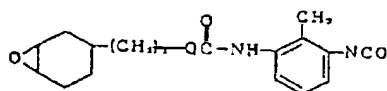
〔イソシアネート基含有エポキシ化合物〕

前記水酸基含有エポキシ化合物と、前記ポリイソシアネート化合物とを、エポキシ基とイソシアネート基が残るように反応させて得られるものを挙げることができる。具体的には、例えば、

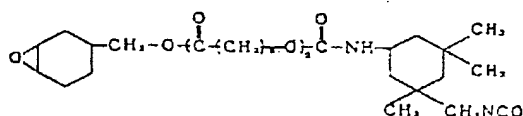
・一般式(11)で表わされる化合物とヘキサメチレンジイソシアネートの反応物



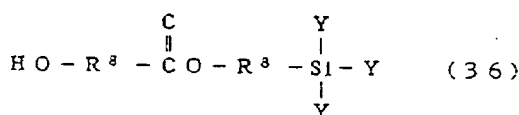
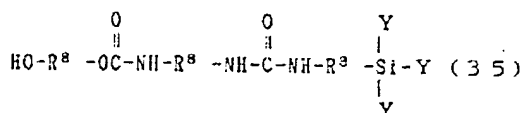
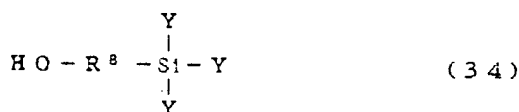
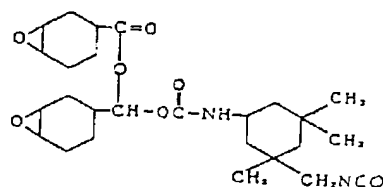
・一般式(15)で表わされる化合物とトルニンジイソシアネートの反応物



・一般式(18)で表わされる化合物とイソホロンジイソシアネートの反応物

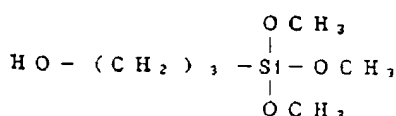


・一般式(20)で表わされる化合物とイソホロンジイソシアネートの反応物

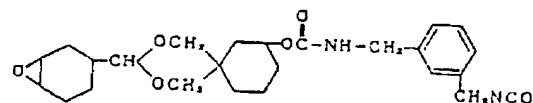


[上記各式中、 R^8 、 R^9 及び Y は前記に同じであり、 R^8 、 R^9 及び Y は同一又は異なってもよい。ただし、 Y のいずれか1個は、水素原子、水酸基又は加水分解性基である。]

一般式(34)～(36)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



・一般式(21)とキシレンジイソシアネートの反応物



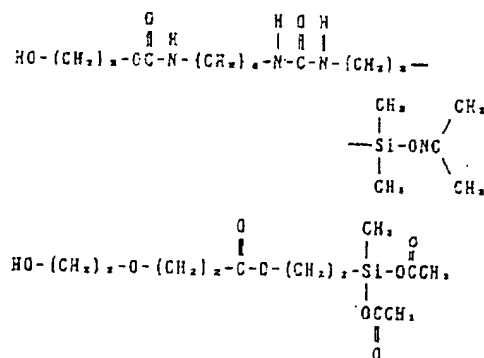
等を挙げることができる。

(1) 組成物で使用する化合物(C)は、1分子中に前記樹脂(A)中の官能基と反応する官能基とシラン基とを夫々1個以上有するものである。該樹脂(A)中の官能基と反応する官能基がシラン基と同一のものであっても構わない。該官能基がシラン基と同一の場合には、1分子中にシラン基を2個以上含有する必要がある。

次に、代表的な化合物(C)について、説明する。

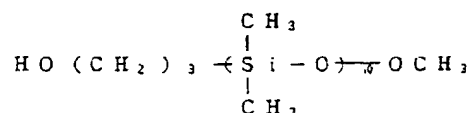
(水酸基含有シラン化合物)

下記一般式(34)～(36)で表わされる化合物を挙げることができる。



等を挙げることができる。

また、上記した以外にも例えば一般式(34)～(36)で表わされる化合物と後記ポリシラン化合物との縮合物も使用できる。該縮合物の一例として、



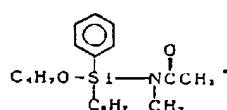
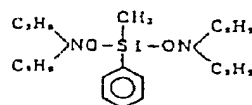
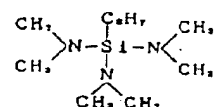
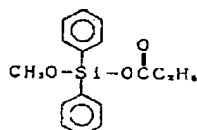
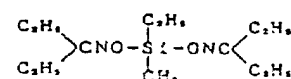
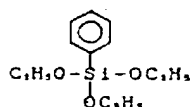
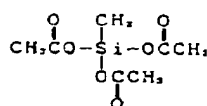
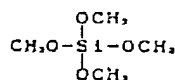
を例示することができる。

〔ポリシラン化合物〕

1分子中に、珪素に直接結合した加水分解性基及びSiOH基から選ばれる2個以上の基を有する化合物であり、具体的には、例えば、下記一般式(38)～(40)で表わされる化合物を挙げることができる。



〔上記各式中、 R^{a} は前記と同じであり、 R^{b} は同一又は異なっているもよい。 Y' は同一又は異なっており、水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。〕



等を挙げることができる。

また前記した以外にも、前記ポリシラン化合物同士の縮合物を使用することができる。

す。〕

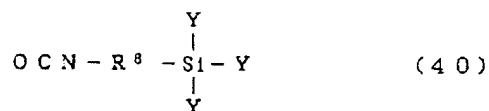
一般式(38)～(40)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブチロキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジイソプロピルオキシジバレオキシシラン、テトラシラノール、

〔エポキシ基含有シラン化合物〕

前記シラン基含有エポキシ化合物を挙げることができる。

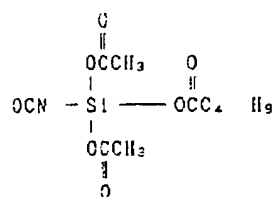
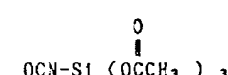
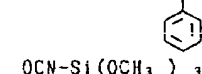
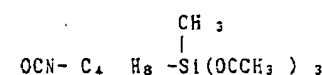
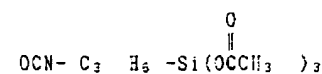
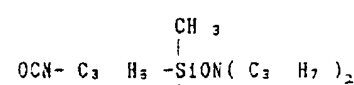
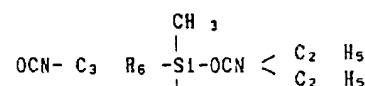
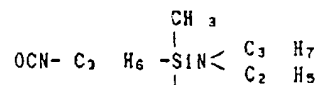
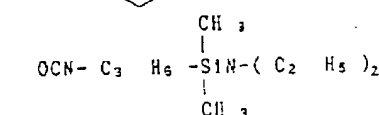
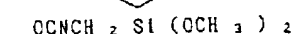
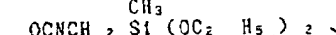
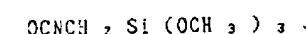
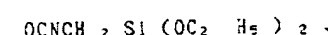
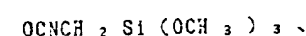
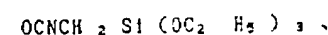
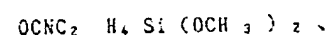
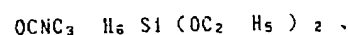
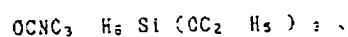
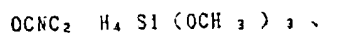
〔イソシアネート基含有シラン化合物〕

例えば、下記一般式(40)及び(41)で表わされる化合物を挙げることができる。



〔上記各式中、 R^{a} 及び Y は前記と同じであり、 Y は同一又は異なっているもよい。但し、 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。〕

一般式(40)及び(41)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、

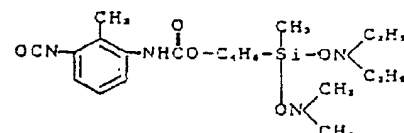
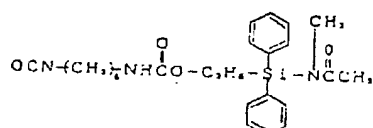


等を挙げる事ができる。

また、上記以外にも前記水酸基含有シラン化合物を前記ポリイソシアネート化合物と反応させて得られる化合物が使用できる。

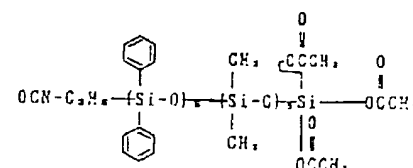
具体的には、下記のもの等を挙げる事ができる。

一般式(34)とヘキサメチレンジイソシアネート又はトリレンジイソシアネートとの反応物、例えば、



等を挙げる事ができる。

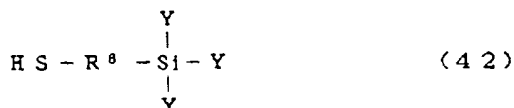
更に、前記エポキシ基含有シラン化合物と、例えば前記ポリシラン化合物との縮合物も使用できる。該化合物としては、例えば、



を例示することができる。

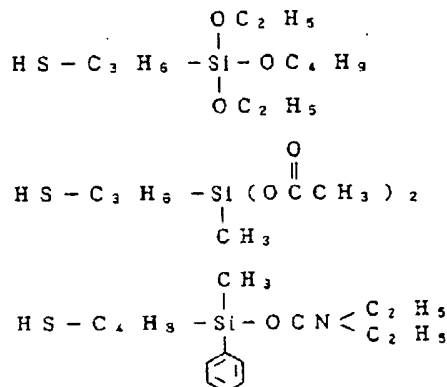
〔メルカプト基含有シラン化合物〕

下記一般式(42)で表わされる化合物を挙げる事ができる。



〔式中、R^a 及び Y は前記に同じ。Y は同一又は異なってもよい。但し、Y の少なくとも 1 個は水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。〕

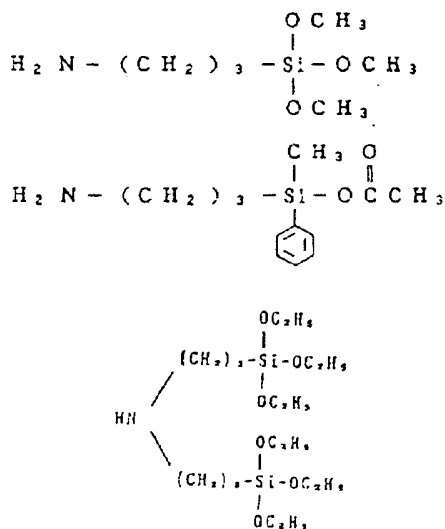
一般式(42)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



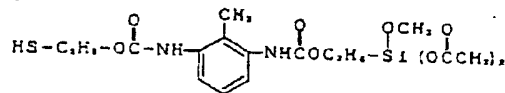
等を擧げることができる。

(上記各式中、 R^8 及び Y は前記に同じ。 Y 及び R^8 は同一又は異なってもよい。ただし、 Y の少なくとも 1 個は水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。)

一般式(43)及び(44)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



上記以外にも前記水酸基含有シラン化合物を前記ポリイソシアネート化合物及びチオコール化合物（例えば $\text{HS}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$ 、 m は前記に同じ。）との反応物、例えば、

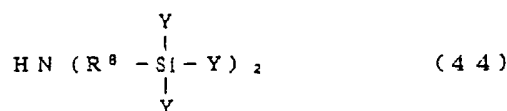
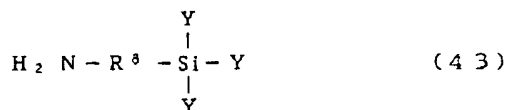


等を挙げることができる。

更に、前記メルカプトシラン化合物と例えばポリシラン化合物との縮合物も使用できる。

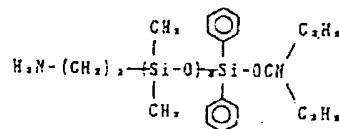
〔NH基又はNH₂基含有シラン化合物〕

下記一般式(43)及び(44)で表わされる化合物を挙げることができる。



等を擧げることができる。

また、前記した以外にも前記一般式(43)及び(44)で表わされる化合物と前記ポリシラン化合物との縮合物も使用できる。該縮合物としては、例えば、



等を挙げることができる。

〔不飽和基含有シラン化合物〕

後記シラン基含有重合性不飽和単量体 (10) と同様のものを使用できる。

樹脂(A)は、約3000~20000、好ましくは約5000~8000数平均分子量を有することができる。

化合物(B)及び化合物(C)は、約120~10000、好ましくは120~3000数平均分子量を有することができる。

樹脂(A)と化合物(B)及び化合物(C)と反応して得られる反応物(D)は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2~40個のエポキシ基とシラン基とを有することができる。

(2) 樹脂組成物

樹脂(E)は、化合物(B)の官能基と反応する官能基を1分子中に平均1個以上有するものであり、具体的には前記(1)樹脂組成物の中から適宜選択して使用できる。

化合物(B)は、樹脂(E)の官能基と反応する官能基を、1分子中に平均1個以上有し、且つ平均1個以上のエポキシ基を有するものである。該化合物(B)中の官能基がエポキシ基と同一であってもよい。該化合物(B)は(1)樹脂組成物に記載のものと同様の化合物が使用できる。

樹脂(G)は、化合物(C)の官能基と反応する官能基を、1分子中に平均1個以上有するものであり、具体的には前記(1)樹脂組成物の中か

ら適宜選択して使用できる。

化合物(C)は、樹脂(G)の官能基と反応する官能基を、1分子中に平均1個以上有し、且つ平均1個以上のシラン基を有するものである。該化合物(C)中の官能基がシラン基と同一であってもよい。該化合物(C)は(1)樹脂組成物に記載のものと同様の化合物が使用できる。

樹脂(E)及び(G)は、約3000~200000、好ましくは5000~80000数平均分子量を有することができる。

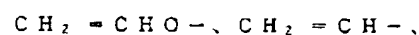
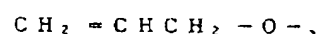
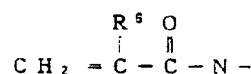
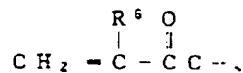
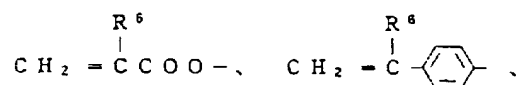
樹脂(E)と化合物(B)とを反応して得られる反応物(F)は、1分子中に平均1個以上、好ましくは2~40個以上のエポキシ基を有することができる。

樹脂(G)と化合物(C)とを反応して得られる反応物(H)は、1分子中に平均1個以上、好ましくは平均2~40個のシラン基を有することができる。

反応物(F)と反応物(H)は、通常エポキシ基/シラン基との比が1/99~99/1になるように配合できる。

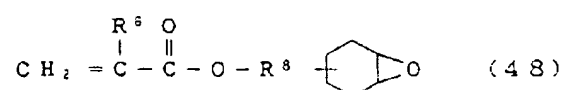
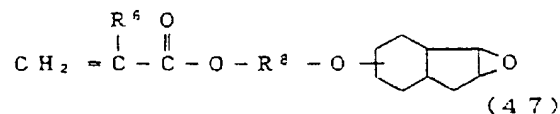
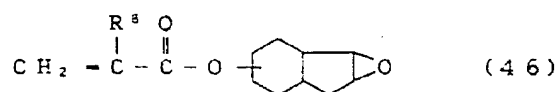
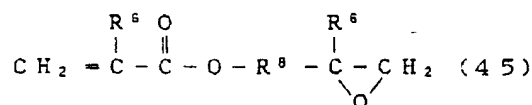
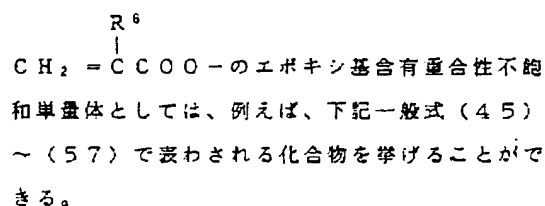
(3) 樹脂組成物

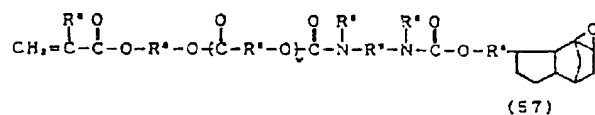
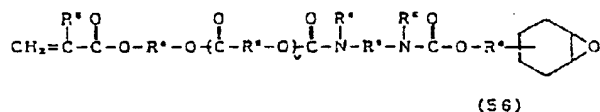
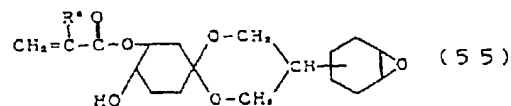
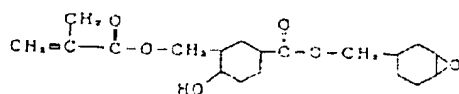
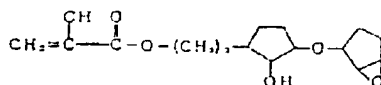
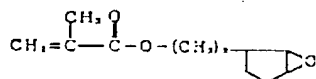
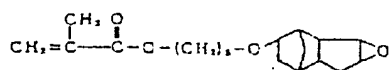
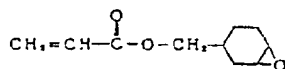
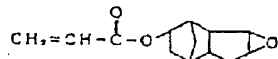
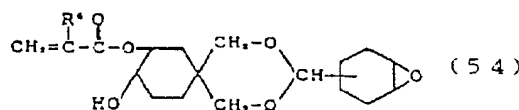
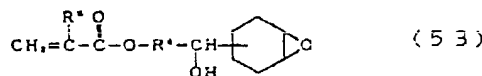
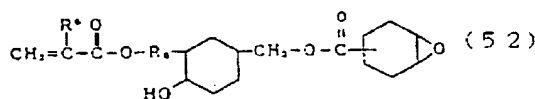
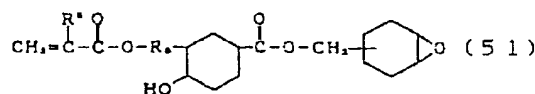
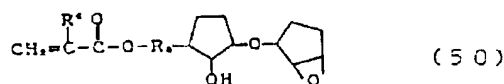
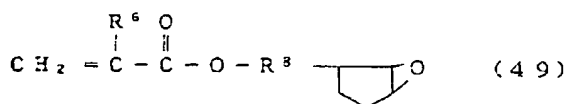
エポキシ基含有重合性不飽和単体(J)は1分子中にエポキシ基とラジカル重合性不飽和基とを有する化合物である。該エポキシ基は脂環式であっても脂環族であってもよい。ラジカル重合性不飽和基としては、例えば、



(式中、R⁶は上記に同じ。)

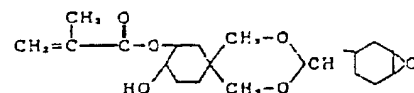
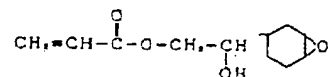
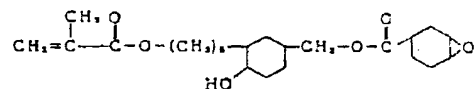
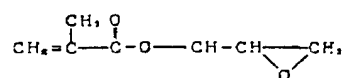
ラジカル重合性不飽和基が、





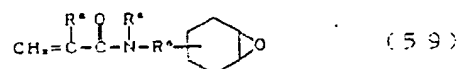
[上記各式中、 R^5 、 R^6 、 R^3 及びwは前記に同じ。 R^5 、 R^3 及び R^3 は同一若しくは異なっているもよい。]

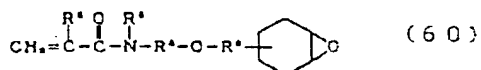
一般式(45)～(57)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



ラジカル重合性不飽和基が

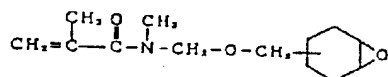
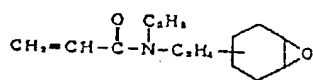
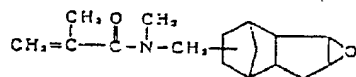
$\text{CH}_2 = \overset{\text{R}^6}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{N} -$ のエポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば、下記一般式(58)～(60)で表わされるものを挙げることができる。



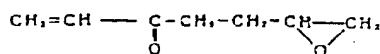
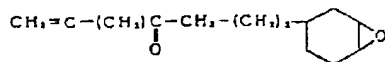
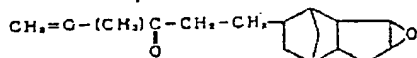


(上記各式中、 R^6 及び R^3 は上記に同じ。 R^4 及び R^5 は同一又は異なってもよい。)

一般式(58)～(60)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、下記のを挙げる
ことができる。



の具体例としては、例えば、



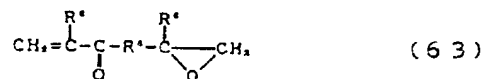
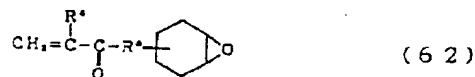
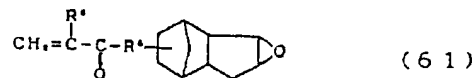
等を挙げる
ことができる。

ラジカル重合性不飽和基が、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^6)-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^3)-\text{O}-\text{R}^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ のエポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば、下記一般式(64)～(69)で表わされる化合物を挙げる
ことができる。

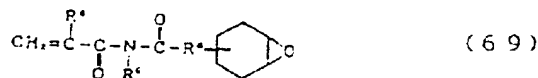
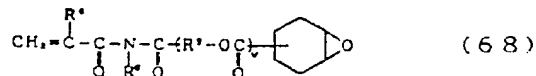
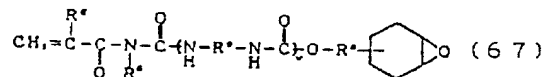
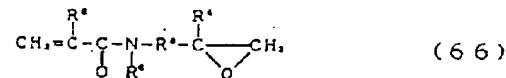
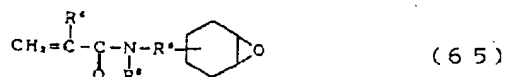
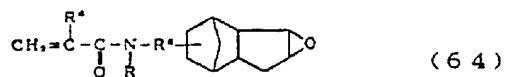
ラジカル重合性不飽和基が、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^6)-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^3)-\text{O}-\text{R}^4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ のエポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば、下記一般式(61)～(63)で表わされる化合物を挙げる
ことができる。



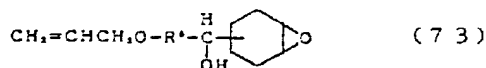
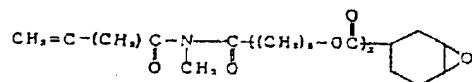
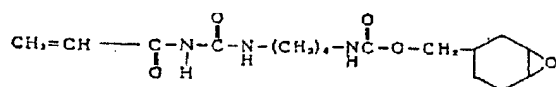
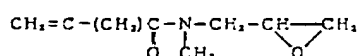
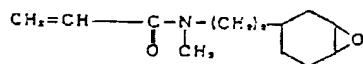
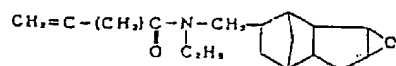
(上記各式中、 R^6 及び R^3 は上記に同じ。 R^4 及び R^5 は同一又は異なってもよい。)

一般式(61)～(63)で表わされる化合物



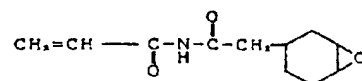
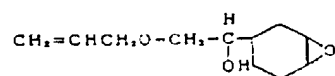
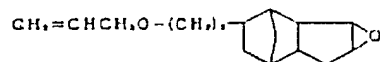
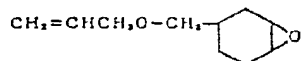
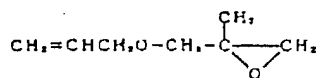
〔上記各式中、 R^5 、 R^8 、 R^9 及び w は前記に同じであり、 R^5 、 R^8 及び R^9 は同一又は異なっているもよい。〕

一般式(64)～(69)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



〔上記各式中、 R^5 及び R^8 は前記に同じであり、 R^5 及び R^8 は同一又は異なっているもよい。〕

一般式(70)～(73)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



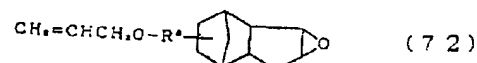
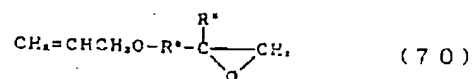
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が

$CH_2=CHCH_2O-$ のエポキシ基含有重合性不飽和単量体としては、例えば、下記一般式

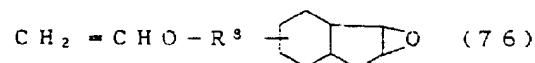
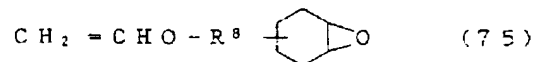
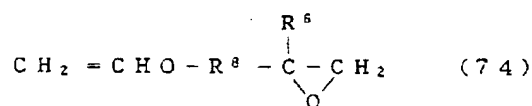
(70)～(73)で表わされる化合物を挙げる

ことができる。



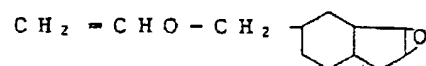
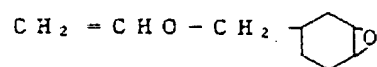
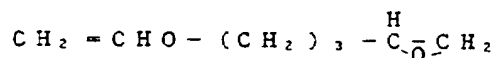
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $CH_2=CHO-$ のエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば下記一般式(74)～(76)で表わされる化合物を挙げるすることができる。



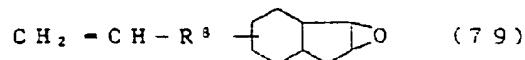
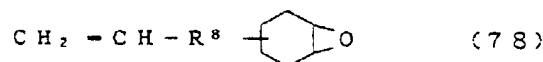
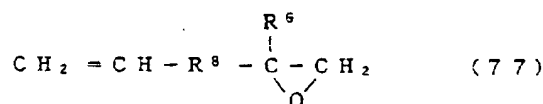
〔上記各式中、 R^5 及び R^8 は前記に同じであり、 R^5 及び R^8 は同一又は異なっているもよい。〕

一般式(74)～(76)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



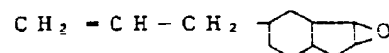
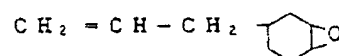
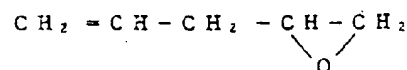
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ のエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば下記一般式(77)～(79)で表わされる化合物を挙げるすることができる。



〔上記各式中、 R^6 及び R^8 は前記に同じであり、 R^8 は同一又は異なってもよい。〕

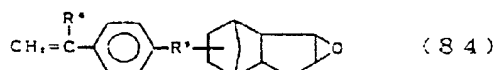
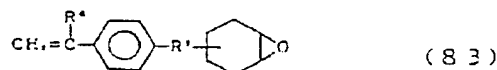
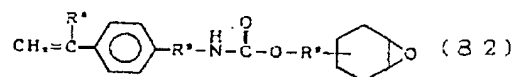
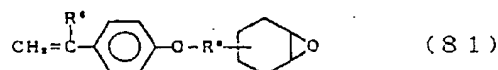
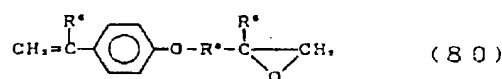
一般式(77)～(79)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



等を挙げることができる。

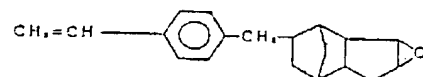
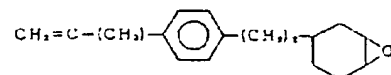
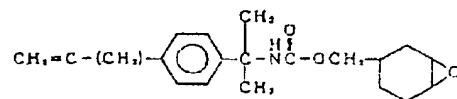
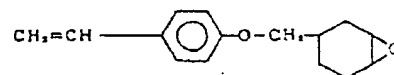
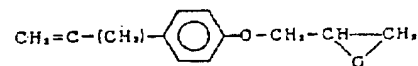
ラジカル重合性不飽和基が

$\text{CH}_2 = \overset{\text{R}^6}{\text{C}} - \text{[phenyl ring]}$ のエポキシ基含有不飽和単量体としては、例えば、下記一般式(80)～(84)で表わされる化合物を挙げるすることができる。



〔上記各式中、 R^6 、 R^8 及び R^9 は前記に同じであり、 R^6 及び R^9 は同一又は異なってもよい。〕

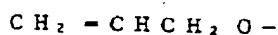
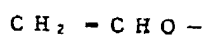
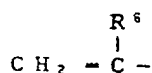
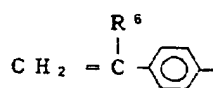
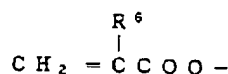
一般式(80)～(84)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



等を挙げることができる。

シラン基含有重合性不飽和単量体 (K)

1分子中に、少なくとも1個のシラン基と、ラジカル重合性不飽和基とを有する化合物である。ラジカル重合性不飽和基としては、例えば、



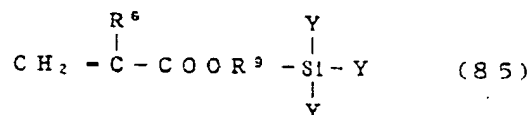
[式中、 R^6 は前記に同じ。]

等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}^6}{\underset{|}{\text{C}}} \text{COO} -$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例

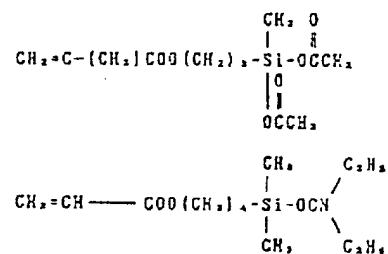
タ) アクリロキシブチルフェニルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシブチルフェニルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシブチルフェニルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリシラノール、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジヒドロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシブチルフェニルジヒドロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルヒドロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルフェニルメチルヒドロキシシラン、

例えば、下記一般式 (85) で表わされる化合物を挙げることができる。



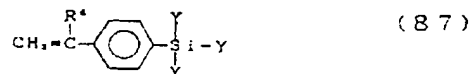
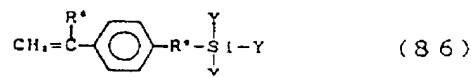
[式中、 R^6 、 R^9 及び Y は前記と同様であり、Y は同一又は異なっていてよい。但し、Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。]

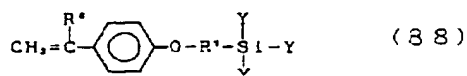
一般式 (85) で表わされる化合物の具体例としては、例えば、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -(メ



等を挙げることができる。

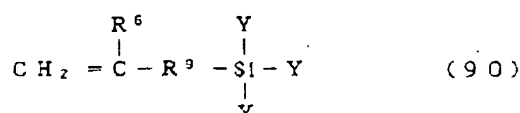
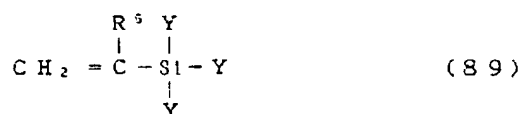
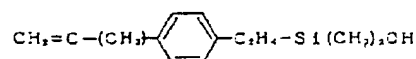
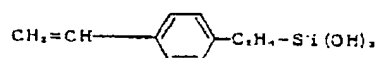
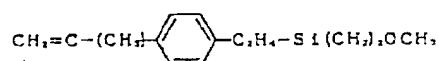
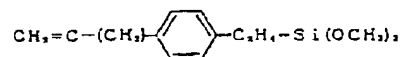
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}^6}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 -$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式 (86) ~ (88) で表わされる化合物を挙げることができる。





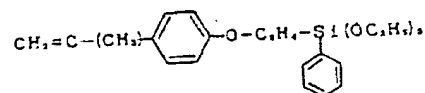
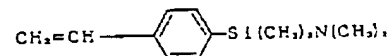
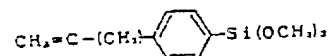
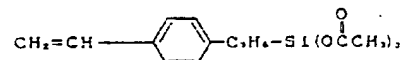
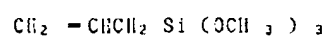
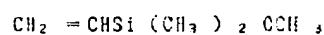
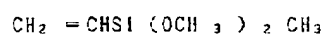
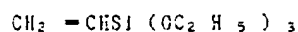
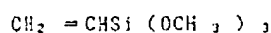
[式中、 R^6 、 R^9 及び Y は前記に同じであり、 Y は同一又は異なっているもよい。但し、 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。]

一般式(86)～(88)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



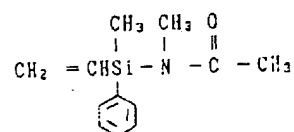
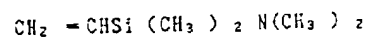
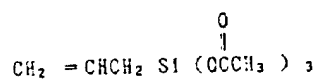
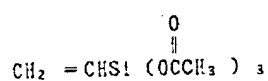
[式中、 R^6 、 R^9 及び Y は前記に同じであり、 Y は同一又は異なっているもよい。但し、 Y の少なくとも1個は水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。]

一般式(89)及び(90)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、

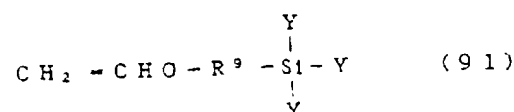


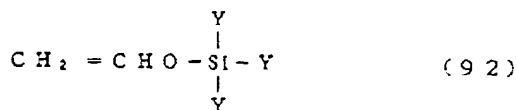
等を挙げることができる。

ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^6)-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(89)及び(90)で表わされる化合物を挙げるすることができる。



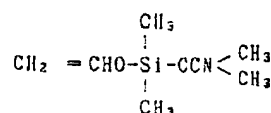
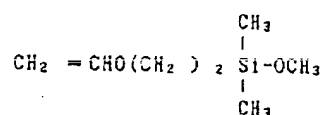
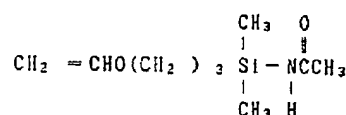
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2=\text{CHO}-$ のシラン基含有重合性不飽和単量体としては、例えば下記一般式(91)及び(92)で表わされる化合物を挙げるすることができる。



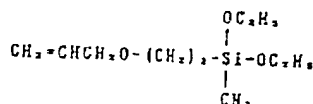
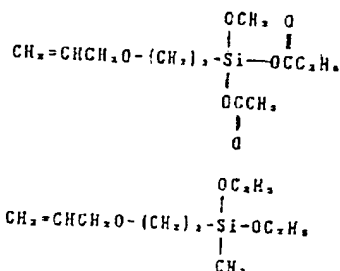
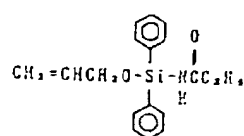
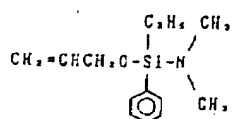


〔式中、R⁹ 及びYは前記に同じであり、Yは同一又は異なっているいてもよい。ただし、Yの少なくとも1個は水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。〕

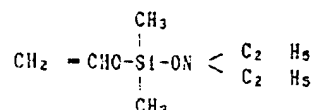
一般式(91)及び(92)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、



一般式(93)及び(94)で表わされる化合物の具体例としては、例えば、

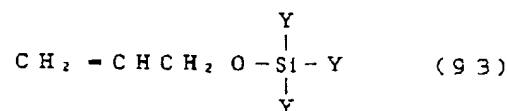


等を挙げる事ができる。



等を挙げる事ができる。

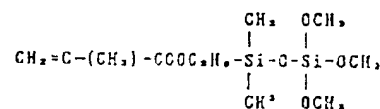
ラジカル重合性不飽和基が $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ O-のシラン基含有重合性単量体としては、例えば、下記一般式(93)及び(94)で表わされる化合物を挙げる事ができる。

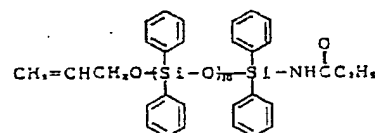
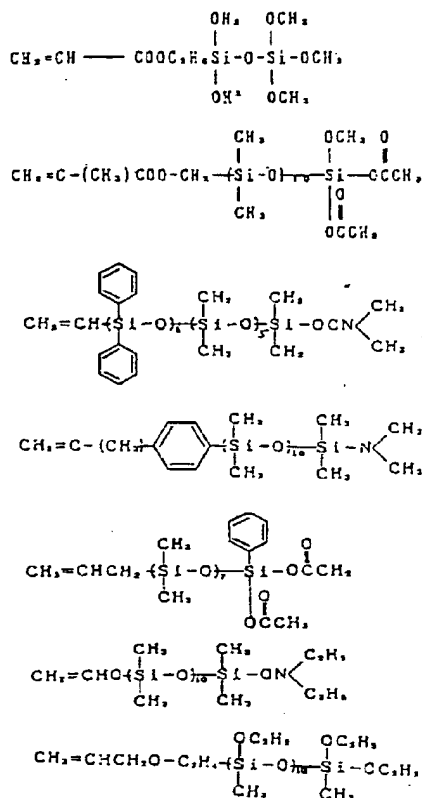


〔式中、R⁹ 及びYは前記に同じであり、Yは同一又は異なっているいてもよい。ただし、Yの少なくとも1個は水素原子、水酸基又は加水分解性基を示す。〕

前記シラン基含有重合性不飽和単量体以外にも、該シラン基含有重合性不飽和単量体と、例えばポリシラン化合物(例えば一般式(38)~(40)で表わされる化合物)とを反応させて得られるシラン基と重合性不飽和基とを有するポリシロキサン不飽和単量体も同様に使用することができる。

上記ポリシロキサン不飽和単量体の具体例としては、例えば、上記一般式(85)の化合物と一般式(38)~(40)の少なくとも1種の化合物とを、前者30~0.001モル%、後者70~99.999モル%反応させて得られるポリシロキサン系モノマー(例えば特開昭62-275132号公報に記載のもの等)及び下記の化合物を挙げる事ができる。





その他の重合性不飽和単量体 (M)

前記単量体 (J) のエポキシ基及び単量体 (K) のシラン基と活性な基を有さないラジカル重合性不飽和基を有する化合物を使用することができる。具体的には、前記水酸基含有不飽和単量体 (a)、重合性不飽和単量体 (b-1) ~ (b-6)、含フッ素系不飽和単量体 (c)、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (d) 等を挙げることができる。

単量体 (J)、単量体 (K) 及び必要に応じてその他の単量体 (M) とをラジカル重合反応させて得られる共重合体 (L) は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2~40個のエポキシ基とシラン基とを有するものである。

(4) 樹脂組成物

単量体 (J)、単量体 (K) 及び単量体 (M) は、前記 (3) 樹脂組成物に記載したと同様の単量体を使用することができる。

単量体 (J) と単量体 (M) との共重合体 (N) は、1分子中に平均1個以上、好ましくは2~40個のエポキシ基を有することができる。

単量体 (K) と単量体 (M) との共重合体 (P) は、1分子中に平均1個以上、好ましくは2~40個のシラン基を有することができる。

単独若しくは共重合体 (N) と単独若しくは共重合体 (P) は、通常エポキシ基/シラン基との比が1/99~99/1になるように配合できる。

(5) 樹脂組成物

重合性不飽和単量体 (Q)

1分子中にラジカル重合性不飽和基と化合物 (S) の官能基と反応する官能基とを有する化合物である。

単量体 (Q) の官能基はエポキシ基と不活性な

基であり、該官能基がエポキシ基と同一であってもよい。

該単量体 (Q) を用いて得られる共重合体 (R) について、下記①~③の例を挙げる。

①水酸基含有重合性不飽和単量体 (a)、エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (J) 及び必要に応じて重合性不飽和単量体 (例えば単量体 (b-1) ~ (b-6) 及び含フッ素系重合性不飽和単量体 (c) 等) をラジカル重合させて得られる、官能基として水酸基を有する共重合体。

②イソシアネート基含有重合性不飽和単量体 (e)、エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (J) 及び必要に応じて重合性不飽和単量体 (例えば単量体 (b-1) ~ (b-6) 及び含フッ素系重合性不飽和単量体 (c) 等) をラジカル重合させて得られる、官能基としてイソシアネート基を有する共重合体。

③エポキシ基含有重合性不飽和単量体 (J) 及

び必要に応じて重合性不飽和単量体（例えば単量体（b-1）～（b-6）及び含フッ素系重合性不飽和単量体（c）等）をラジカル重合させて得られる、官能基としてエポキシ基を有する共重合体。

化合物（S）は、共重合体（R）中の官能基と反応する官能基とシラン基とを有する化合物であり、化合物（c）の中から適宜選択できる。

共重合体（R）と化合物（S）との反応で得られる反応物（T）は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2～40個のエポキシ基とシラン基とを有することができる。

（6）樹脂組成物

重合性不飽和単量体（V）

1分子中にラジカル重合性不飽和基と化合物（W）の官能基と反応する官能基とを有する化合物である。

該単量体（V）の官能基はシラン基と不活性な

、シラン基含有重合性不飽和単量体（K）及び必要に応じて重合性不飽和単量体（例えば単量体（b-1）～（b-6）及び含フッ素系重合性不飽和単量体（c）等）をラジカル重合させて得られる、官能基としてカルボキシル基を有する共重合体。

化合物（W）は、共重合体（V）中の官能基と反応する官能基とエポキシ基とを有する化合物であり、化合物（B）の中から適宜選択できる。

共重合体（V）と化合物（W）との反応で得られる反応物（X）は、1分子中にそれぞれ平均1個以上、好ましくは平均2～40個のエポキシ基とシラン基とを有することができる。

（7）樹脂組成物

単独重合体（N）、共重合体（N）及び反応物（H）は、前記（2）及び（4）樹脂組成物に記載したと同様の単量体及び反応物を使用することができる。

基であり、該官能基がシラン基と同一の基であっても差し支えない。

該単量体（V）を用いて得られる共重合体（W）について、下記①～③の例を挙げる。

①水酸基含有重合性不飽和単量体（a）、シラン基含有重合性不飽和単量体（K）及び必要に応じて重合性不飽和単量体（例えば単量体（b-1）～（b-6）及び含フッ素系重合性不飽和単量体（c）等）をラジカル重合させて得られる、官能基として水酸基を有する共重合体。

②イソシアネート基含有重合性不飽和単量体（e）、シラン基含有重合性不飽和単量体（K）及び必要に応じて重合性不飽和単量体（例えば単量体（b-1）～（b-6）及び含フッ素系重合性不飽和単量体（c）等）をラジカル重合させて得られる、官能基としてイソシアネート基を有する共重合体。

③カルボキシル基含有重合性不飽和単量体（d）

単独若しくは共重合体（N）と反応物（H）は、通常エポキシ基／シラン基との比が1／99～99／1になるように配合できる。

（8）樹脂組成物

単独重合体（P）又は共重合体（P）及び反応物（F）は、前記（2）及び（4）樹脂組成物に記載したと同様の単量体及び反応物を使用することができる。

単独若しくは共重合体（P）と反応物（F）は、通常エポキシ基／シラン基との比が1／99～99／1になるように配合できる。

前記した各配合成分は、従来公知の方法で得ることができる。すなわち、水酸基とイソシアネート基との反応、シラン基の縮合反応、共重合反応等は従来公知の方法に基づいて実施できる。例えば水酸基とイソシアネート基との反応は、室温～130℃程度で30～360分間程度で充分である。シラン基の縮合反応は、酸触媒（例えば塩化

水素酸、硫酸、辛酸、酢酸等)の存在下で約40～150℃程度で約1～24時間加熱で充分である。また共重合反応としては、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の合成反応と同様の方法、条件でよく、これにより目的とする共重合体を得ることができる。この様な合成反応の一例としては、各単量体成分を有機溶媒に溶解若しくは分散させ、ラジカル重合開始剤の存在下で60～180℃程度の温度で撹拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は、1～10時間程度とすればよい。また、有機溶剤としては使用する単量体または化合物と不活性なもの、例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。またラジカル重合開始剤としては、通常用いられているものを何れも用いることができ、その一例として、過酸化ベンゾイル、*tert*-ブチルパーオキ

シー-2-エチルヘキサノエート等の過氧化物、アソイソブチルニトリル、アソビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物を挙げることができる。

(1)～(8)樹脂組成物の反応物(D)、(F)、(H)、(L)、(N)、(P)、(T)及び(W)はそれぞれ約3000～200000、好ましくは約5000～80000の範囲の数平均分子量を有することができる。

上記樹脂組成物において、前記エポキシ基及びシラン基以外にカルボキシル基及び/又は水酸基を導入しておく、と、皮膜の硬化性が一層向上するので好ましい。

該カルボキシル基を有する樹脂組成物は、塩基性化合物で中和することにより、水に溶解又は分散させることができる。

上記本発明樹脂組成物において、前記した樹脂又は共重合体を他の樹脂(例えば、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、

エポキシ樹脂等)と化学結合させた変性樹脂も同様に使用することができる。

上記樹脂組成物は、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、ブタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤や水等に、溶解又は分散した形で使用したり、若しくは該樹脂組成物を分散安定剤成分とする非水分散液の形で使用できる。

上記分散安定剤の存在下、有機溶媒中で1種以上のラジカル重合性不飽和単量体を重合させることにより、重合体粒子の非水分散液を得ることができる。該有機溶媒は、上記分散安定剤とラジカル重合性不飽和単量体を溶解するが、得られる重合体粒子を溶解しないものである。

上記非水分散液の重合体粒子成分となるポリマ

ーを形成するのに用いる単量体としては、既に記載したすべての単量体を使用できる。好ましくは、粒子成分となるポリマーは使用している有機溶剤に溶解してはならないので、高極性の単量体を多く含む共重合体である。すなわち、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のモノマーを多く含んでいることが好ましい。また、非水分散液の粒子は、必要に応じて架橋させておくことができる。粒子内部を架橋させる方法としては、例えば、ジビニルベンゼンやエチレングリコールジメタクリレート等の多官能モノマーを共重合する方法、エポキシ基含有単量体とカルボキシ基含有単量体

を同時に用いる方法等を挙げることができる。

非水分散液に用いる有機溶剤は、該重合により生成する分散重合体粒子は実質的に溶解しないが、上記分散安定剤及びラジカル重合性不飽和単量体に対しては良溶媒となるものが包含される。使用し得る有機溶媒の具体例としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、ナフサ等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アルコール系、エーテル系、エステル系及びケトン系溶剤、例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクチルアルコール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、エチルアシルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アシル、2-エチルヘキシルアセテート等が挙

げられ、これらはそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して用いることもできるが、一般には、脂肪族炭化水素を主体とし、これに適宜芳香族炭化水素や上記の如きアルコール系、エーテル系、エステル系又はケトン系溶剤を組合せたものが好適に使用される。更に、トリクロロトリフルオロエタン、メタキシレンヘキサフルオライド、テトラクロロヘキサフルオロブタン等のハロゲン化炭化水素も必要に応じて使用できる。

上記単量体の重合は、ラジカル重合開始剤を用いて行なわれる。使用可能なラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルパーオクソエート等の過酸化物系開始剤が挙げられ、これらの重合開始剤は一般に、重合に供される単量体(ラジカル重合性不飽和単量体)

100重量部当り0.2~10重量部程度の範囲内で使用することができる。上記重合の際に存在させる分散安定剤樹脂の使用量は、該樹脂の種類に応じて広い範囲から適宜選択できるが、一般に該樹脂100重量部に対してラジカル重合性不飽和単量体を3~240重量部程度、好ましくは10~82重量部程度使用すればよい。

上記非水分散液においては、分散安定剤樹脂と重合体粒子を結合させることによって、非水分散液の貯蔵安定性を向上させるとともに、透明性、平滑性、機械的特性等により一層優れた硬化膜を形成することができる。該分散安定剤樹脂と重合体粒子とを結合させる方法としては、例えば、重合性二重結合を有する分散安定剤の存在下でラジカル重合性不飽和単量体を重合させる方法等を挙げることができる。

重合性二重結合を導入する方法としては、該樹脂中のオキシラン基の一部にアクリル酸、メタク

リル酸、イタコン酸等の α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸を付加するのが、もっとも便利であるが、その他に、予め樹脂中に含有させておいた水酸基にイソシアノエチルメタクリレート等のイソシアネート基含有単量体を付加する方法、該樹脂中のカルボキシル基の一部にメタクリル酸グリンジル等の単量体を付加する方法等がある。

更に、分散安定剤と重合体粒子とを結合させる方法として、上記した以外に、重合体粒子を形成する単量体成分として、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシブチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリシラノール等の反応性単量体を使用する方法がある。

本発明において、上記樹脂(I)単独又は樹脂(II)と樹脂(III)との混合物自体で、本発明の

目的とする塗膜を形成できるが、塗膜の硬化反応を促進させるためには、次に例示する硬化触媒を配合しておくことが好ましい。

硬化触媒：

(1) 金属キレート化合物

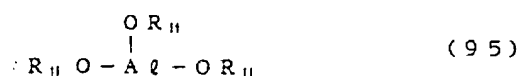
該金属キレート化合物としては、アルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物が好ましい。また、これらのキレート化合物のなかでも、ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を安定なキレート環を形成する配位子として含むキレート化合物が好ましい。

ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物としては、β-ジケトン類（アセチルアセトン等）、アセト酢酸エステル類（アセト酢酸メチル等）、マロン酸エステル類（マロン酸エチル等）、及びβ位に水酸基を有するケトン類（ダイアセトンアルコール等）、β位に水酸基を有するアルデヒド

類（サリチルアルデヒド等）、β位に水酸基を有するエステル類（サリチル酸メチル）等を使用することができる。特に、アセト酢酸エステル類、β-ジケトン類を使用すると好適な結果が得られる。

アルミニウムキレート化合物は、例えば

一般式



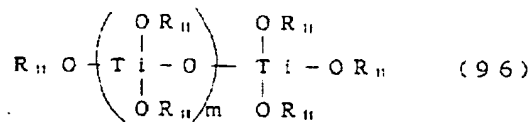
〔式中、R₁₁は、同一もしくは異なって、炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕で表わされるアルミニウムアルコキシド類1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常3モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。

炭素数1～20のアルキル基としては、前記炭素数1～10のアルキル基に加えて、ウンデシル、

ドデシル、トリデシル、テトラデシル、オクタデシル基等を、アルケニル基としては、ビニル、アリル基等をそれぞれ例示できる。

一般式(95)で表わされるアルミニウムアルコラート類としては、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-n-プロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド、アルミニウムトリ-tert-ブトキシド等があり、特にアルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド等を使用するのが好ましい。

チタニウムキレート化合物は、例えば
一般式



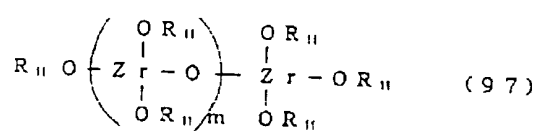
〔式中、R₁₁は前記と同じ意味を示す。mは0～10の整数を示す。〕

で表わされるチタネート類中のTi 1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る化合物を通常4モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。

一般式(96)で表わされるチタネート類としては、mが1のものでは、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート、テトラ-n-ペンチルチタネート、テトラ-n-ヘキシルチタネート、テトライソオクチルチタネ

ート、テトラ-*n*-ラウリルチタネート等があり、特にテトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート等を使用すると好適な結果を得る。また、*m*が1以上のものについては、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネートの2量体から1:1量体(一般式(96)における*m*=1~10)のものが好適な結果を与える。

ジルコニウムキレート化合物は、例えば一般式



(式中、*m*及び*R_{II}*は前記と同じ意味を示す。)で表わされるジルコネート類中のZr1モルに対し、上記ケト・エノール互変異性体を構成し得る

ト等を使用すると好適な結果を得る。また、*m*が1以上のものについては、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-*n*-プロピルジルコネート、テトラ-*n*-ブチルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-*sec*-ブチルジルコネート、テトラ-*tert*-ブチルジルコネートの2量体から1:1量体(一般式(97)における*m*=1~10)のものが好適な結果を与える。また、これらジルコネート類同士が会合した構成単位を含んでいても良い。

而して、本発明における特に好ましいキレート化合物としては、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(*n*-プロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(イソプロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(*n*-ブチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテ

化合物を通常4モル以下程度のモル比で混合し、必要に応じて加熱することにより好適に調製することができる。

一般式(97)で表わされるジルコネート類としては、テトラエチルジルコネート、テトラ-*n*-プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-*n*-ブチルジルコネート、テトラ-*sec*-ブチルジルコネート、テトラ-*tert*-ブチルジルコネート、テトラ-*n*-ペンチルジルコネート、テトラ-*tert*-ペンチルジルコネート、テトラ-*tert*-ヘキシルジルコネート、テトラ-*n*-ヘプチルジルコネート、テトラ-*n*-オクチルジルコネート、テトラ-*n*-ステアリルジルコネート等があり、特にテトライソプロピルジルコネート、テトラ-*n*-プロピルジルコネート、テトライソブチルジルコネート、テトラ-*n*-ブチルジルコネート、テトラ-*sec*-ブチルジルコネート、テトラ-*tert*-ブチルジルコネ

ートアルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトナート)アルミニウム、ジイソプロポキシプロピオニルアセトナトアルミニウム、アセチルアセトナト・ビス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、モノエチルアセトアセテートビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(イソプロピレート)アルミニウム、トリス(*sec*-ブチレート)アルミニウム、ジイソプロピレートモノ-*sec*-ブトキシアルミニウム、トリス(アセトナトアセトン)アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセトナト)チタネート、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタネート、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタネート等のチタニウムキレート化合物；テトラキス(アセチルアセトン)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロ

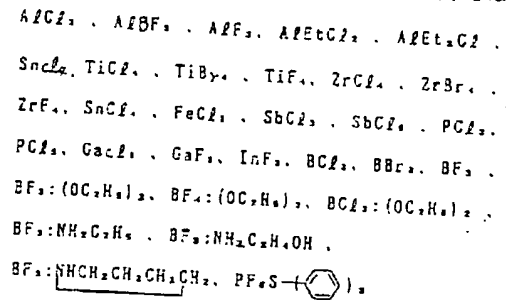
ビルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナト) ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物を挙げることができる。

該アルミニウムキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物は、いずれか1種を用いても良いし、2種以上を適宜併用しても良い。架橋反応硬化剤の配合量は、前記樹脂組成物の固形分100重量部に対して0.01~30重量部程度とするのが適当である。この範囲より少ないと架橋硬化性が低下する傾向にあり、又この範囲より多いと硬化物中に残存して耐水性を低下させる傾向にあるので好ましくない。好ましい配合量は0.1~10重量部で、より好ましい配合量は1~5重量部である。

(2) ルイス酸

金属ハロゲン化物又は金属にハロゲンと他の置

換基を共有する化合物並びにこれらの化合物の錯塩を挙げることができる。具体的には、例えば、



等を挙げることができる。

(3) プロトン酸

該プロトン酸としては、具体的には、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフロロエタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トールエンスルホン酸等の有機プロトン酸類、リン酸、亜リン酸ナスフィン酸、ホスホン酸、硫酸、過塩素酸等の無機プロトン酸等を挙げることができる。

(4) 金属アルコキシド

該金属アルコキシドとしては、具体的には、前記アルミニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド等のものが使用できる。

更に、上記以外にも鉄、カルシウム、バリウム等の金属類のアルコキシド、好ましくは炭素数1~18のアルコキシ基が結合した化合物を挙げることができる。これらの化合物は会合していてもよい。

(5) 有機金属化合物

該化合物としては、具体的には、例えばトリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等を挙げることができる。

(6) Si-O-A結合を有する化合物

該化合物としては、具体的には例えばケイ酸アルミニウムを挙げることができる。

これらの硬化触媒は、単独で又は2種以上を併用して用いることができる。また、これらの配合

量は、樹脂(I)単独又は樹脂(II)と樹脂(III)との混合物の固形分100重量部当たり、0.01~30重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度の範囲である。

本発明のこれらの塗料には、必要に応じて下記のもの配合することができる。

(1) 水酸基含有樹脂及び水酸基含有化合物

(2) カルボキシル基含有樹脂及びカルボキシル基含有化合物

(3) シラン基含有樹脂及びシラン基含有化合物

(4) エポキシ基含有樹脂及びエポキシ基含有化合物

(5) 貯蔵安定性を向上させるためにキレート化剤

(6) 有機溶剤及び(又は)水

(7) 顔料

(8) 添加樹脂(例えばセルロースアセテート

ブチレート樹脂)

(9) ポリエポキシ化合物

上記顔料としては着色顔料、体質顔料及びメタリック顔料等が使用でき、着色顔料としては亜鉛華、チタン白、カーボンブラック、クロムバーミリオン、ベンガラ、パーマネントレッド、ベリノンオレンジ、黄鉛、アンチモン黄、モノアゾ系、イソインドリノン、スレン系、クロムグリーン、シアニングリーン、群青、シアニンプルー、キナクリドンレッド、亜鉛末、ジंकクロメート等を、体質顔料としては、クレー、炭酸カルシウム、ホワイトカーボン、炭酸ベリウム等を、メタリック顔料としては、アルミニウム粉末、ブロンズ粉、ステンレスチール粉、ニッケル粉、酸化鉄被覆雲母、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン被覆雲母状酸化鉄、雲母状酸化鉄等をそれぞれ挙げることができる。このうち、着色顔料は上塗り塗膜を着色するために用いられ(着色顔料)、メタリック顔

料は塗膜に光輝感のあるメタリック調塗膜に仕上げるのに使用される(メタリック顔料)。

本発明において上塗り塗料はカチオン電着塗面もしくは中塗り塗面に塗装する。

上塗り塗料の塗装工程としては、例えば

(1) 着色顔料の塗装(1コートシステム)

(2) 着色塗料又はメタリック塗料を塗装し、次いでクリアー塗料を塗装する(2コートシステム)、

(3) 着色塗料又はメタリック塗料を塗装し、次いでクリアー塗料を2回塗装する(3コートシステム)

等が挙げられる。

これらの着色塗料、メタリック塗料及びクリアー塗料等との上塗り塗料はいずれも前記樹脂(I)単独又は樹脂(II)と樹脂(III)との混合物を必須成分とする塗料であることが最も好ましいが、上記塗装工程(2)及び(3)の着色塗料、メタ

リック塗料の塗装膜厚は硬化塗膜に基いて10~50 μ 、クリアー塗料の膜厚は同様に20~100 μ がそれぞれ好ましい。また、このシステムにおける膜厚の硬化方法は80~200 $^{\circ}$ Cで加熱することが適している。これ等の塗料の塗装方法は上記(1)と同様に行える。

(3)の3コートシステムでは、上記(2)の2コートシステムで塗装後、更にクリアー塗料を塗装し、上記と同様にして硬化せしめることが適している。2回目のクリアーコートの膜厚は硬化塗膜に基いて20~60 μ が望ましい。

本発明において、上記樹脂(I)単独、又は樹脂(II)と樹脂(III)との混合物を主成分とする塗料は、中塗り塗料及び上塗り塗料のいずれか一方又は両方に使用することが必要であり、また上塗り塗料として使用するのには、着色塗料、メタリック塗料及びクリアー塗料の内の1種以上に適用することが必要である。

まず、(1)の1コートシステムでは、着色塗料をエアスプレー、エアスプレー、静電塗装、浸漬塗装等の方法で塗装し、80~200 $^{\circ}$ C、好ましくは100~140 $^{\circ}$ Cに加熱して該着色塗膜を硬化させることが適している。膜厚は硬化塗膜に基いて20~100 μ の範囲が好ましい。

(2)の2コートシステムでは、着色塗料又はメタリック塗料(水性も含む)を塗装し、硬化させることなくもしくは硬化させて、クリアー塗料を塗装し、次いで該両塗膜もしくはクリアー塗膜を硬化させる工程であり、2コート1ベークシステム又は2コート2ベークシステムと称されている。このシステムにおいて、着色塗料又はメタリ

次に本発明に関する実施例について説明する。
部及び%は原則としていずれも重量に基いている。

実施例

I. カチオン電着塗料の製造例

①CED-1

下記成分をベブルミルで40時間分散し、固型分濃度が20%になるように水で希釈して電着浴とした。

水溶性エポキシ系ポリアミン樹脂(注) 100部
(固形分として)

酸化チタン	35部
精製カオリン	10部
	145部

樹脂：顔料=100：45

(注) 樹脂塩基価50のエポキシ系ポリアミン樹脂を酢酸で中和当量0.25で水溶化したもの

②CED-2

次にアミン価100を持つダイマー酸タイプポリアミド樹脂(商品名 パーサミド460、ヘンケル白水(株)製)1000部をメチルイソブチルケトン429部に溶かし、130~150℃に加熱還流し、生成水を留去して該アミド樹脂の末端アミノ基をケチミンに変える。このものを150℃で約3時間保持し、水の留出が停止してから60℃に冷却する。次いでこのものを前記エポキシ樹脂-アミン付加物に加えて、100℃に加熱し、1時間保持後室温に冷却して固形分68%及びアミン価65のエポキシ樹脂-アミン-ポリアミド付加樹脂を得る。この樹脂100部に酢酸1.5部を加えて中和し、基体樹脂を得る。

次に上記基体樹脂101.5部に、前記硬化剤23部とジブチル錫ジラウレート3部を加え、十分に攪拌しながら更に脱イオン水121.4部を加えて固形分約35%のカチオン電着用クリヤーエマルジョンを作成した。このエマルジョン57

2, 4-トリレンジイソシアネート174部をメチルイソブチルケトン78部に溶解したのち、メチルエチルケトキシム87部を25~35℃で滴下する。滴下終了後の反応生成物のイソシアネート価は161であった。更に、2-エチルヘキシルアルコール130部を滴下し、滴下終了後100℃に昇温して4時間保ってからイソシアネート価を測定すると0であった。こうして固形分83%であり、ブロック剤の熱解離温度が触媒の存在下に約100℃と約160℃の二つの異なるブロックイソシアネート基を有する硬化剤を得る。

次にエポキシ当量950を持つビスフェノールAタイプエポキシ樹脂(商品名エビコート1004、シェル化学(株)製)1900部をブチルセロソルブ1012部に溶解し、ジエチルアミン124部を80~100℃で約120℃で2時間保持して、アミン価47を持つエポキシ樹脂-アミン付加物を得る。

2部に下記43%顔料ペースト(A)139.4部を攪拌しながら加え、更に脱イオン水588.6部で希釈して固形分20%の電着浴を得た。

○顔料ペースト(A)

第4級アンモニウム塩化エポキシ樹脂	5
酸化チタン	14
精製クレー	10
カーボンブラック	1
脱イオン水	39.7

③CED-3

攪拌装置、温度計、冷却管及び加熱マントルを備えた1ℓフラスコに、脱イオン水3507.5部及びラテムルK-180(花王株式会社製、25%水溶液)80部を入れ、攪拌しながら90℃まで昇温した。これに重合開始剤であるVA-086(和光純薬工業株式会社製)12.5部を脱イオン水500部に溶解した水溶液混合物の20パーセントを加えた。15分後に下記モノマー-溶

合物の5パーセントを加えた。

スチレン	430部
n-ブチルアクリレート	440部
1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	40部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	40部
KBM-503*	50部
* マーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業製)	

次いで、更に30分間攪拌した後、残りのモノマー混合物及び重合開始剤水溶液の滴下を開始した。モノマー混合物は3時間で、重合開始剤水溶液は3、5時間でそれぞれ供給し、重合温度を90℃に保った。重合開始剤水溶液の滴下終了後も30分間加熱して90℃に保った後室温に冷却し、濾布を用いて濾過し取り出した。かくして固形分20%、pH3.7、90cpsの粘度(BM型回転粘度計、No2スピンドル)、平均粒子径71

た。

④CED-4

水酸基100、アミン価(egKOH/g固形分)50のポリアミド変性エポキシ樹脂の固形分75%溶液133.3部に酢酸1.5部を加えて中和し、中和樹脂溶液を得た。

次に上記中和樹脂溶液134.8部に4.4-ジフェニルメタンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールジブロック物20部とジブチル錫ジアセテート1部を加え、十分に攪拌しながら更に脱イオン水を加えて、固形分35%のエマルジョンを作成した。このエマルジョンにエマルジョン化度は93%であった。また最少電析電流密度は0.20mA/cm²であった。このエマル572部に上記CED-3の顔料ペーストA139.4部を加え、脱イオン水を加え固形分約20%、pH6.7のカチオン電着塗料浴を得た。

⑤CED-5

nm (コールタール社ナノサイザーN-4で測定)のゲル化微粒子重合体を得た。

ポリアミド変性エポキシ樹脂及び完全ブロックしたジイソシアネートからなる固形分35%のカチオン電着用クリアエマルジョン(関西ペイント社製商品名、エレクトロン9450)572部に上記固形分20%のゲル化微粒子重合体120部及び固形分43%の下記の顔料ペーストA139.4部を攪拌しながら加え、脱イオン水768.6部で希釈してカチオン電着浴を得た。

顔料ペーストA: 第4級アンモニウム塩化エポキシ樹脂/酸化チタン/精製クレア/カーボンブラック/脱イオン水=5/14/10/1/39.7

上記微粒子重合体の配合量に関し、後記第2表の実施例4、6及び比較例1のように、CED-4を更に電着塗料する(2コート電着)工程では、ゲル化微粒子重合体120部を150部に増量し

上記CED03のポリアミド変性エポキシ樹脂と完全ブロックポリイソシアネートとの合計量100重量部あたりジブチル錫ベンゾエートオキシ1.5重量部配合した以外はCED-3と同様に作成した。

II 中塗り塗料の製造例

①SE-1

グリンジルメタクリレート	14.2部
エチルアクリレート	74.2
2-ヒドロキシエチルアクリレート	11.6
よりなる分子量(ゲルパーミーミュエーションクロマトグラフィーによるピーク分子量、以下同様)20000のアクリル樹脂[樹脂(Ⅲ)]のキシロール50%溶液100部と	
マーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	23.6部
エチルアクリレート	76.4
よりなる分子量20000のアクリル樹脂[樹脂	

(Ⅱ)のキシロール50%溶液100部とトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム1部を混合した。

上記樹脂の固形分20重量部に対し酸化チタンJ R-602(帝国化工(株)製)を60重量部配合し、溶剤と共にペイントシェーカーを用いて1時間分散させて、ペーストを作成した。このペーストのツブはツブゲージで測定して10μ以下であった。このペーストに上記樹脂を加えて、酸化チタン/樹脂固形分=60/100重量比になるよう調整して、中塗り塗料SE-1を製造した。この中塗り塗料はスワゾール1000(コスモ石油(株))ノセロソルブアセテート=80/20重量比のシンナーで22秒/フォードカップ№4に希釈して塗装に供した。

②SE-2

3,4-エポキシシクロヘキシル 20.0部
メチルメタクリレート

たり、エビコート828(シエル化学製)を20部配合した。

上記樹脂を用いて中塗り塗料SE-1の製造法に準じて酸化チタン/樹脂固形分=60/100重量比の中塗り塗料SE-3を製造し、前記と同様に希釈した。

④SE-4

トリメチロールプロパン 40.95部
アジピン酸 87.6
ネオペンチルグリコール 73.5
無水フタル酸 44.4

よりなる酸化2,2のポリエステル75%キシロール溶液1746部に、無水コハク酸131部を反応させた高酸化ポリエステル313部に下記化合物Pを129部添加して、酸化6で付加反応させた。

シロキサンマクロマー* 20.0
2-ヒドロキシエチルメタクリレート 13.0

2-エチルヘキシルアクリレート 47.0
よりなる分子量7000のアクリル樹脂の(トリオール/酢酸イソブチル=1/1)60%溶液100部とテトラキス(エチルアセテート)ジルコニウム0.2部、アセト酢酸エチル1部を混合した。

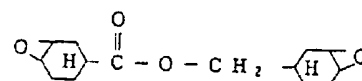
*メチルトリメトキシシラン/γ-メタクリロキプロピルトリメトキシシラン=20mol/1molを加水分解結合した分子量7000のシロキサンマクロマー

上記樹脂を用いて、中塗り塗料SE-1の製造法に準じて、酸化チタン/樹脂固形分=60/100重量比の中塗り塗料SE-2を製造し、前記と同様に希釈した。

③SE-3

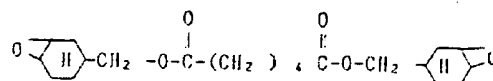
上記SE-2においてアクリル樹脂100部あ

化合物P:



この末端にエポキシ基を有するポリエステル100部あたり、末端メトキシ基のメチルフェニルシリコン樹脂(分子量1000)5部、下記オリゴマー30部、アセチルアトセン10部及び微粒水酸化アルミニウム20部を添加した。

オリゴマー:



上記樹脂を用いて中塗り塗料SE-1の製造法に準じて酸化チタン/樹脂固形分=60/100重量比の中塗り塗料SE-4を製造し前記と同様に希釈した。

⑤SE-5

ポリエステル樹脂とアミノ樹脂とを主成分とする中塗り塗料（関西ペイント（株）製）、商標名アミラックN-2シーラー）。

Ⅲ上塗り塗料の製造例

①TS-1（着色塗料）

3, 4-エポキシシクロヘキシ ルメチルメタクリレート	20.0部
シロキサンモノマー*	20.0
2-ヒドロキシエチルメタクリレ ート	13.0
n-ブチルメタクリレート	47.0

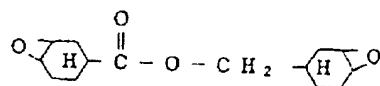
よりなる分子量7000のアクリル樹脂の（トロール/酢酸イソブチル=1/1）60%溶液100部とテトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム0.2部及びアセト酢酸エチル1部を混合した。

*メチルトリメトキシシラン/γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン=20m

無水フタル酸 44.4

よりなる酸化2, 2のポリエステルの75%キシロール溶液1746部に無水コハク酸131部を反応させた高酸化ポリエステル313部に下記化合物129部を添加して酸化6まで付加反応させた。

化合物：



この末端にエポキシ基を有するポリエステル100部に末端メトキシ基のメチルフェニルシリコン樹脂（分子量1000）5部、アセチルアセトン10部、微粒水酸化アルミニウム20部を添加した。

上記樹脂を用いて、上塗り塗料TS-1の製造法に準じて酸化チタン/樹脂固形分=60/100重量比の上塗り塗料TS-2を製造し、前記と

1/1molを加水分解結合した分子量7000のシロキサンマクロマー

上記樹脂の固形分20重量部に対し、酸化チタンJR-602（帝国化工（株）製）を60重量部配合し、溶剤と共にペイントシェーカーを用いて1時間分散させて、ペーストを作成した。このペーストのツブはツブゲージで測定して10μ以下であった。このペーストに上記樹脂を加えて酸化チタン/樹脂固形分=60/100重量比になるよう調整して、上塗り塗料TS-1を製造した。この上塗り塗料はスワソール1000（コスモ石油（株）/セロソルブアセテート=80/20重量比のシンナーで22秒/フォードカップNo.4に希釈して塗装に供した。

②TS-2（着色塗料）

トリメチロールプロパン	40.95部
アジピン酸	87.6
ネオペンチルグリコール	73.5

同様に希釈した。

③TS-3（着色塗料）

上記TS-1におけるアクリル樹脂とテトラキス（エチルアセテート）ジルコニウム及びアセト酢酸エチルからなる混合液100部あたり、更に前記SE-4で用いたオリゴマーを20部配合した。

上記樹脂を用いて、上塗り塗料TS-1の製造法に準じて、酸化チタン/樹脂固形分=60/100重量比の上塗り塗料TS-3を製造し、前記と同様に希釈した。

④TS-4（着色塗料）

ポリエステル樹脂とアミノ樹脂とを主成分とする上塗り塗料（関西ペイント（株）製、商品名アミラックNo.6000ホワイト）。

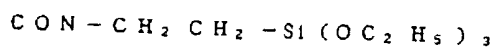
⑤TM-1（メタリック塗料）

グリシジルメタクリレート	14.2部
n-ブチルメタクリレート	44.2

2-ヒドロキシエチルアクリレート 11.6
 スチレン 30.0
 よりなる分子量20000のアクリル樹脂のキシロール50%溶液100部と
 ーメタクリロキシプロピルト 23.6部
 リメトキシシラン
 ーブチルメタクリレート 46.4
 スチレン 30.0
 よりなる分子量20000のアクリル樹脂のキシロール50%溶液100部とトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム1部とを混合した。

上記樹脂の固形分95重量部とセロソルブアセテートブチレート樹脂固形分5重量部を混合した樹脂液にアルミ顔料(アルミペースト#55-519:東洋アルミニウム(株)製)をアルミニウム有効成分で13重量部配合し攪拌機で十分に混合してメタリック塗料を製造した。このメタリッ

化合物R:



この溶液100部にトリス(アセチルアセトナト)アルミニウムを1部添加した。

上記樹脂を用いて、メタリック塗料TM-1の製造法に準じてメタリック塗料TM-2を製造し希釈した。

⑦ TM-3 (メタリック塗料)

上記TS-1におけるアクリル樹脂とテトラキス(エチルアセテート)ジルコニウム及びアセト酢酸エチルからなる混合液100部あたり、更に前記SE-4で用いたオリゴマーを20部配合した。

上記樹脂を用いてメタリック塗料TM-1の製造法に準じてメタリック塗料TM-3を製造し希釈した。

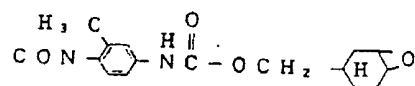
ク塗料は、酢酸エチル/トルエン/スワゾール1500(コスモ石油)=40/40/20重量比のシンナーでフォードカップ№4で13秒になるように希釈して塗装に供した。

⑧ TM-2 (メタリック塗料)

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 26.0部
 アクリル酸 7.2
 メチルメタクリレート 66.8

よりなるアクリル樹脂(分子量40000)に下記化合物Qを15部、下記化合物Rを10部付加反応させてから、キシロール50%溶液とした。

化合物Q:



⑨ TM-4 (メタリック塗料)

熱硬化性アクリル樹脂、アミノ樹脂及びセロソルブアセテートブチレート樹脂を主成分とするメタリック塗料(関西ペイント(株)製、商標名マジクロン№300シルバー)。

⑩ TC-1 (クリヤー塗料)

3,4-エポキシシクロヘキサン 20.0部
 ルメチルメタクリレート
 シロキサンモノマー* 20.0
 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 13.0部

ーブチルメタクリレート 47.0

よりなる分子量7000のアクリル樹脂のトルエン/酢酸イソブチル=1/1 60%溶液100部、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム0.2部及びアセト酢酸エチル1部を混合した。

* メチルトリメトキシシラン/ーメタクリロ

キシプロピルトリメトキシシラン=20mol
1/1molを加水分解結合した分子量7000のシロキサンマクロマー

上記樹脂の固形分100重量部に、紫外線吸収剤(チヌビン900:チバガイギー社製)を1.5重量部配合してクリアー塗料TC-1とした。この塗料をスワゾール#1000(コスモ石油(株))を用いフォードカップ№4で22秒に希釈した。

⑩TC-2(クリアー塗料)

上記TS-1におけるアクリル樹脂とテトラキス(エチルアセテート)ジルコニウム及びアセト酢酸エチルからなる混合液100部あたり、更に前記SE-4で用いたオリゴマーを20部配合した。

上記樹脂を用いてクリアー塗料TC-1の製造法に準じてクリアー塗料TC-2を製造し希釈した。

の電着塗装条件は、電着塗料浴温28℃、pH6.5、電圧300Vであり、膜厚(平坦部の硬化膜厚に基いて)10μmの電着塗膜を形成し、電着後塗膜を水洗し、硬化させることなく、該塗面に、第2回目(第2層目)の電着塗装を行った。電着塗装条件は、浴温30℃、pH6.7、電圧300Vであり、第2層目の膜厚は15μmであった。これを水洗後、180℃で30分焼付けて両塗膜を硬化した。

硬化せしめた上記電着塗膜面に中塗り塗料をスプレー塗装し、加熱して硬化した。塗装膜厚及び加熱条件等については第2表に併記した。

上塗り塗料において、着色塗料及びクリアー塗料は粘度20~24秒(フォードカップ#4/20℃)に、メタリック塗料は12~14秒(同上)に調整した。着色塗料はそれ単独で上塗り塗膜とじ(1コート1ベーク方式)、メタリック塗料はそのウェット塗面にクリアー塗料を塗装し、加熱

⑪TC-3(クリアー塗料)

熱硬化性アクリル樹脂とアミノ樹脂とを主成分とするクリアー塗料(関西ペイント(株)製)。商品名マジクロン№300、クリアー塗料)。

Ⅲ 実施例及び比較例

製造例で得たカチオン電着塗料CED1~5中に、表面をパールボンド#3030(日本パーカラライジング(株)製、リン酸亜鉛系)で化成処理した0.8×300×90mmの冷延ガル鋼板(平坦部と角度が30度の鋭角的コーナ部とを有している)を浸漬し、それをカソードとして電着塗装を行った。電着塗装条件は、1コート電着では電着塗料浴温28℃、pH6.5、電圧250Vであり、膜厚(平坦部の硬化膜厚に基いて)20~25μmの電着塗膜を形成し、電着後塗膜を水洗し、170℃で30分加熱して塗膜を硬化する。

一方、2コート電着では、第1回目(第1層目)

硬化せしめる2コート2ベーク方式とした。これらの膜厚及び加熱条件は第2表に併記した。

第2表において、前記製造例で得た各種塗料を用いた塗装工程について記載した。

第 2 表

	実施例	実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
カチオン電着 塗装	名 称	CED-1	CED-2	CED-3	CED-3.4	CED-5	CED-3.4
	膜 厚	21	22	22	25	22	25
	名 称	SE-1	SE-2	SE-3	SE-4	SE-2	SE-3
中塗り塗装	加熱温度	130℃× 30分	同左	同左	同左	同左	同左
	膜 厚	35μ	"	"	"	"	"
	名 称	TS-1	TS-2	TS-3	TH-1	TH-2	TH-3
着色又は メタリック 塗装	加熱温度	130℃× 30分	同左	同左	同左	同左	同左
	膜 厚	40μ	40μ	40μ	15μ	15μ	15μ
	名 称	-	-	-	TC-1	TC-1	TC-2
クリヤー 塗装	加熱温度	-	-	-	180℃× 30分	同左	同左
	膜 厚	-	-	-	35μ	35μ	35μ
	名 称	-	-	-	-	-	-

(注) 実施例4、6及び比較例1におけるカチオン電着塗装は2コート電着であり、
その膜厚は結合硬化塗膜である。

第 2 表 (続き)

	実施例	実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
カチオン電着 塗装	名 称	CED-3	CED-5	CED-5	CED-3.4	CED-5	CED-5
	膜 厚	21	21	22	25	25	21
	名 称	SE-3	SE-5	SE-5	SE-5	SE-5	SE-5
中塗り塗装	加熱温度	130℃× 30分	同左	同左	同左	同左	同左
	膜 厚	35μ	"	"	"	"	"
	名 称	TH-4	TH-4	TH-3	TH-4	TH-4	TS-4
着色又は メタリック 塗装	加熱温度	-	-	-	-	-	130℃× 30分
	膜 厚	15μ	15μ	15μ	15μ	15μ	40μ
	名 称	TC-2	TC-2	TC-2	TC-2	TC-3	-
クリヤー 塗装	加熱温度	130℃× 30分	同左	同左	同左	同左	-
	膜 厚	35μ	35μ	35μ	35μ	35μ	-
	名 称	-	-	-	-	-	-

IV 試験性試験結果

第2表の試験工程に準じて得られた塗膜を用い
て被塗物の性能について調べた。

その結果は第3表に示した通りであった。

第 3 表

	実施例	実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
耐水性	#1	82	88	91	82	81	82	74	74	74	74
耐薬品性	#2	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
耐溶剤性	#3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	#4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐スリキズ性	#5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	#6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐酸性	#7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐食性	#8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
エッジ部	#9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
平坦部	#10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

第 3 表 (続き)

		実 施 例		比 較 例	
		8	9	1	2
鮮映性	#1	76	76	50	64
鉛筆硬度	#2	H	H	H	H
耐キシロール性	#3	○	○	○	○
付着性	#4	100/100	100/100	100/100	100/100
耐酸性	#5	◎	◎	×	×
耐スリキズ性	#6	○	○	△	△
耐水性	#7	◎	◎	◎	◎
耐候性	#8	○	○	×	×
耐食性	エッジ部 #9	○	○	○	○
	平坦部 #10	◎	◎	◎	◎

り込みを入れ100個の著眼目を作る。この上にセロハン粘着テープを貼付け急激に剥がした後の状態を評価。

表示：ハガレのなかった目の数/100。

⑤耐酸性

40% H_2SO_4 に40℃、5時間浸漬後、水洗して、塗面状態を評価した。全く異常なし(◎)、著しいツヤヒゲ、浸され等の異常(×)の間で程度に応じて◎、○、④、△、×の5段階の判定をした。

⑥耐スリキズ性

染色物摩擦堅牢度試験機(大栄化学精器制作所製)を用いる。磨き粉(ダルマ・クレンザー)を水で固練りして塗面に置き、その上を試験機端子で押さえて、0.5kg荷重をかけ25往復摩擦する。水洗後、スリキズの程度を◎、○、④、△、×の5段階法で評価した。

⑦耐水性

試験方法は次の通りである。

①鮮映性

写像性測定器(IMAGE CLARITY METER ; :スガ試験機(株)製)で測定。表中の数字はICM値で0~100%の範囲の値をとり、数値の大きい方が鮮映性(写像性)が良く、ICM値が80以上であれば鮮映性が極めて優れていることを示す。

②鉛筆硬度:

塗膜表面を三菱ユニ鉛筆の芯で押すように引っ掻いて、塗面に傷がつかない最高の芯の硬さを記号で表示。

③耐キシロール性

キシロールを含ませたガーゼを指で押さえ、塗面を往復10回強く擦る。塗面の溶け具合、キズや膨潤の程度で良好(◎)、著しく劣る(×)の間を◎、○、④、△、×の5段階で測定。

④付着性

素地に達するよう塗面に縦線各1mm間隔に切

40℃×10日間浸漬した後塗面評価。

⑧耐候性

Qパネル社製促進耐候性試験機を用いたQUV促進バクロ試験による。

試験条件：紫外線照射 16H/60℃

水凝結 9H/50℃

を1サイクルとして3000時間(125サイクル)試験した後の塗膜を評価。

⑨エッジ部耐食性

JIS Z 2371塩水噴霧試験により、240時間試験を行い、30°エッジ部の錆発生の有無を調べた。

⑩平坦部耐食性

JIS Z 2371塩水噴霧試験により、きずをつけない一般部の塗膜の点錆、フクレを調べる。2000時間試験し、点錆、フクレ発生の有無を調べた。

(以 上)

第1頁の続き

特開平2-233181(47)

⑤Int. Cl. *

B 05 D 7/14
C 09 D 181/00
C 25 D 13/00

識別記号

3 0 8 C

庁内整理番号

L 8720-4F
8830-4J
7179-4K

⑦発明者の場

隆夫

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内